

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
BIBLIOTECA UNIVERSITÁRIA**

Renzo Angelo Viloche Morales

**TOPOLOGIA DE REDES E PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS  
PARA UM MODELO DE CRESCIMENTO DE AEROGÉIS  
INORGÂNICOS**

Florianópolis

2014



Renzo Angelo Viloche Morales

**TOPOLOGIA DE REDES E PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS  
PARA UM MODELO DE CRESCIMENTO DE AEROGÉIS  
INORGÂNICOS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais para a obtenção do Grau de Mestre.

Orientador

Universidade Federal de Santa Catarina:

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo

Coorientador

Universidade Federal do Rio Grande do

Sul: Prof. Dr. Carlo Requião da Cunha

Florianópolis

2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Viloche Morales, Renzo Angelo

Topologia de redes e propriedades morfológicas para um  
modelo de crescimento de aerogéis inorgânicos / Renzo  
Angelo Viloche Morales ; orientador, Carlos Renato Rambo ;  
coorientador, Carlo Requião da Cunha. - Florianópolis, SC,  
2014.

116 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Aerogel. 3.  
Redes complexas. 4. Monte Carlo. 5. Fenômenos críticos. I.  
Rambo, Carlos Renato. II. da Cunha, Carlo Requião. III.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-  
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Renzo Angelo Viloche Morales

**TOPOLOGIA DE REDES E PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS  
PARA UM MODELO DE CRESCIMENTO DE AEROGÉIS  
INORGÂNICOS**

Esta Dissertação foi julgada aprovada para a obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 04 de abril 2014.

---

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira  
Coordenador  
Universidade Federal de Santa Catarina

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Carlos Renato Rambo  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Frank Ferrer Sene  
Centro Tecnológico da Marinha do Brasil

---

Prof. Dr. Márcio Celso Fredel  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Prof. Dr. Massimo Ostilli  
Universidade Federal de Santa Catarina

Para minha família.





## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao professor e orientador Carlos Renato Rambo pela confiança e acompanhamento de meu projeto, pelas sugestões gerais de metodologia, e de organização para escrita deste documento.

Ao meu coorientador, o professor Carlo Requião da Cunha, por ter sido o principal fio condutor de idéias relacionadas ao tema de pesquisa, e pelo suporte teórico dado ao meu trabalho.

À agência de fomento à pesquisa CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

A minha família e amigos, pelo apoio e compreensão durante mais esta etapa de minha vida.



*Ciência é feita de fatos, como uma casa é feita de pedras, mas um acúmulo de fatos não é mais ciência do que um monte de pedras é uma casa.*

(Jules Henri Poincaré)



## RESUMO

Um modelo estocástico para crescimento de aerogéis inorgânicos é proposto e simulado através de um método de Monte Carlo. Partículas de sol interagem em um espaço discreto tridimensional através de um potencial central de longo alcance. Alguns mecanismos relacionados ao processo de gelificação são considerados (agregação, difusão, dissociação) e regidos através de um algoritmo de Metropolis-Hastings adaptado. A topologia da rede formada é analisada para diferentes condições iniciais de processamento (densidade de partículas de sol, temperatura de equilíbrio e taxa de dissociação no sistema). A simulação do método proposto mostra a existência de uma transição de fase (sol-gel) observada através da divergência de um parâmetro de ordem para uma dada temperatura crítica. São identificadas duas características topológicas das redes em estados onde ocorreu crescimento de gel. As propriedades morfológicas da estrutura porosa, como área superficial, porosidade, distribuição de tamanho de poros, e razão área-volume, apresentam coerência com os resultados obtidos pela análise da complexidade de redes.

**Palavras-chave:** Aerogel. Transição de fase. Redes complexas. Lei de potência. Porosimetria.



## ABSTRACT

A stochastic model for the growth of inorganic aerogels is studied using a Monte Carlo simulation technique. Sol particles interact in a three-dimensional lattice via a long-range central potential. The model accounts for some gelation related mechanisms (aggregation, diffusion, and dissociation) coupled by an adapted Metropolis-Hastings algorithm. The topology of the obtained gel networks is analyzed for different initial processing conditions, such as concentration of sol particles, equilibrium temperature, and system particles dissociation rate. Simulation results show the existence of a sol-gel transition showed by the divergence of an order parameter when the system reaches some critical temperature. We have identified two major networks topologies for gel states. Morphological properties of the porous structure (surface area, porosity, pore size distribution, and surface area-to-volume ratio) are in agreement with the network complexity analysis.

**Keywords:** Aerogel. Phase transition. Complex networks. Power-law. Porosimetry.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Processo de síntese de aerogéis inorgânicos .....	30
Figura 2	Conectividade nervosa do <i>C. elegans</i> .....	36
Figura 3	Rede de instituições financeiras internacionais .....	37
Figura 4	Conceitos de distribuição de grau e distância de rede .....	38
Figura 5	Complexidade computacional do algoritmo METROPOLIS-CCA .....	63
Figura 6	Estruturas típicas de aerogel obtidas pelo modelo .....	64
Figura 7	Parâmetro de ordem $\nu$ e número de componentes para sistema com $p = 0,5$ .....	66
Figura 8	Parâmetro de ordem $\nu$ para diferentes taxas de dissociação ...	68
Figura 9	Fração de estados da fase gel .....	68
Figura 10	Tamanho do maior componente para diferentes taxas de dissociação .....	70
Figura 11	Parâmetro de ordem $\theta$ para diferentes taxas de dissociação ..	71
Figura 12	Lei de potência para $\theta$ próximo ao ponto crítico .....	72
Figura 13	Valor médio da distância na rede do maior componente para $p = 0,95$ .....	73
Figura 14	Topologias de rede para o maior componente e $p = 0,95$ ....	74
Figura 15	Número médio de coordenação e desvio padrão para $p = 0,95$	75
Figura 16	Topologias de rede para o sistema e $p = 0,95$ .....	76
Figura 17	Topologias de redes do sistema para diferentes taxas de dissociação .....	77
Figura 18	Porosidade da estrutura de aerogéis formados para $p = 0,95$ .	79
Figura 19	Porosidade da estrutura de aerogéis para diferentes taxas de dissociação .....	80
Figura 20	Fração de estados onde houve formação de estrutura porosa ..	81
Figura 21	Porosidade e área superficial normalizada para $p = 0,5$ .....	81
Figura 22	Razão área-volume para diferentes taxas de dissociação no sistema .....	83
Figura 23	Tamanho médio de poro para diferentes taxas de dissociação no sistema .....	84
Figura 24	Desvio padrão do tamanho de poro para diferentes taxas de dissociação no sistema .....	85

Figura 25	Representação geométrica do tamanho de poro .....	114
-----------	---	-----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

VEM	método de expansão de espaços vazios .....	24
DLA	agregação limitada pela difusão .....	24
GRF	campos aleatórios gaussianos .....	24
TMOS	ortossilicato de tetrametila .....	28
TEOS	ortossilicato de tetraetila .....	28
DLCCA	agregação de clusters limitada pela difusão .....	43
RLCCA	agregação de clusters limitada por reação .....	43
u.a.	unidades arbitrárias .....	44
adim.	adimensional .....	44
BFS	busca em largura .....	46
sup	supremo .....	57
PSD	distribuição de tamanho de poro .....	59
FIFO	estrutura de dados em fila do tipo <i>first-in first-out</i> .....	103
inf	ínfimo .....	113



## LISTA DE SÍMBOLOS

$k_B$	constante de Boltzmann . . . . .	35
$k_i$	grau do vértice $i$ . . . . .	38
$d_{ij}$	distância entre os vértices $i$ e $j$ . . . . .	38
$N$	número de partículas no sistema . . . . .	43
$L_o$	comprimento inicial da aresta do cubo de simulação . . . . .	44
$p$	probabilidade ou taxa de dissociação de partículas no sistema . . .	44
$T$	temperatura de equilíbrio do sistema ( $k_B T$ ) . . . . .	45
$N_{term}$	número de passos de termalização . . . . .	46
$v$	medida de extensão da distribuição de novos componentes forma- dos . . . . .	48
$\theta$	número médio de passos aleatórios percorridos na rede . . . . .	48
$S_{max}$	tamanho do maior componente . . . . .	48
$\bar{d}$	distância média da rede . . . . .	55
$\phi_i$	densidade inicial de partículas de sol . . . . .	57
$R$	tamanho de poro . . . . .	59
$\bar{R}$	tamanho médio de poro . . . . .	61



## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	23
1.1	JUSTIFICATIVA	24
1.2	OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS	24
1.3	ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	25
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	27
2.1	BREVE HISTÓRICO DE AEROGÉIS	27
2.2	SÍNTESE DE AEROGÉIS INORGÂNICOS DE SÍLICA	28
2.2.1	Síntese sol-gel	28
2.2.2	Envelhecimento	30
2.2.3	Secagem	31
2.3	MODELOS TEÓRICOS PARA GELIFICAÇÃO	31
2.4	MÉTODOS DE MONTE CARLO	32
2.4.1	Algoritmo de Metropolis-Hastings	34
2.5	REDES COMPLEXAS	35
2.5.1	Redes de pequenos mundos	38
2.5.2	Redes invariantes em escala	40
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	43
3.1	DESCRIÇÃO DO MODELO	43
3.2	DESCRIÇÃO DO ALGORITMO METROPOLIS-CCA	45
3.3	METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA ANÁLISE DAS ESTRUTURAS	47
3.4	PARÂMETROS DE ORDEM	49
3.4.1	Extensão da distribuição de novos componentes formados	49
3.4.2	Número de passos aleatórios percorridos na rede	52
3.5	DESCRIPTORIOS DA TOPOLOGIA DE REDES FORMADAS	54
3.5.1	Tamanho do maior componente	54
3.5.2	Número de coordenação médio	54
3.5.3	Distância média na rede	54
3.5.4	Distribuição de grau da rede	55
3.6	DESCRIPTORIOS DA MORFOLOGIA DOS AEROGÉIS FORMADOS	57
3.6.1	Porosidade	57
3.6.2	Área superficial	58
3.6.3	Razão área-volume	58
3.6.4	Tamanho médio e desvio padrão de poro	59
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	63
4.1	COMPLEXIDADE COMPUTACIONAL DO ALGORITMO	63

4.2	ESTRUTURAS DE AEROGÉIS OBTIDAS .....	64
4.3	PARÂMETROS DE ORDEM E DESCRITORES DA TOPO- LOGIA .....	65
4.4	DISTRIBUIÇÃO DO GRAU DA REDE .....	73
4.5	MORFOLOGIA DA ESTRUTURA DOS AEROGÉIS .....	78
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>87</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>89</b>
	<b>APÊNDICE A – Dinâmica de formação de componentes ...</b>	<b>97</b>
	<b>APÊNDICE B – Algoritmo BFS.....</b>	<b>103</b>
	<b>APÊNDICE C – Estimadores paramétricos .....</b>	<b>107</b>
	<b>APÊNDICE D – Formulação matemática do algoritmo PSD</b>	<b>113</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Aerogeis podem ser vistos como “espumas sólidas”, pois são sistemas compostos por duas fases: uma estrutura sólida (esqueleto) composta por nanopartículas interconectadas, e uma fase gasosa presente na rede de poros formada. Desta forma, estes materiais apresentam uma condição de média à alta de volume livre, podendo apresentar uma mesoporosidade de cerca de 95%. Devido às características estruturais, aerogéis podem exibir baixas magnitudes em algumas propriedades físicas como: densidade, índice de refração, condutividade térmica, velocidade de som, e constante dielétrica. Por outro lado, o alto grau de rugosidade, promovido pela rede de nanopartículas, conferem altos valores de área superficial específica. Estas propriedades fazem de aerogéis materiais atrativos para uma vasta gama de aplicações. Podem ser citados como exemplos de aplicações: super isolantes térmicos (REIM et al., 2005), armazenamento de energia em super capacitores (SALIGER et al., 1998), aplicações de exploração espacial (TSOU, 1995), materiais energéticos (TILLOTSON et al., 1994), sensores ópticos (AYERS; HUNT, 1998), sensores elétricos de umidade (WANG et al., 2005), sistemas de liberação controlada de fármacos (GAO et al., 2009), engenharia de tecidos (TOLEDO-FERNÁNDEZ et al., 2008), como agentes para catálise (PAJONK, 1991).

Naturalmente, as propriedades físicas destes materiais estão diretamente relacionadas à sua baixa densidade, e a estrutura peculiar da rede formada no processo de gelificação. Para propriedades como a condutividade térmica e elétrica, porém, é necessário uma análise cuidadosa. Do ponto de vista teórico, sistemas desordenados<sup>1</sup> tridimensionais tendem a apresentar localização de estados (ANDERSON, 1958) ao invés de estados estendidos, o que explicaria o impedimento de transporte eletrônico pelo material. Em especial, o trabalho de Rocha e Cunha (2011) mostrou que uma transição de fráctons e estados estendidos para fônons (estados localizados) pode ocorrer em um sistema de natureza auto-similar onde é variado o seu grau de desordem. Isto sugere que sistemas com características de desordem podem influenciar as propriedades físicas (eletrônicas) de um material. Para aerogéis, a ideia de desordem pode ser associada à topologia tipicamente aleatória da rede de nanoparticulados caracterizando uma estrutura tridimensional fractal (SCHAEFER; KEEFER, 1986; VACHER et al., 1988). Em alguns trabalhos na literatura, foi procurado elaborar técnicas para obter uma

---

<sup>1</sup>“Desordenado” no sentido que apresenta pouca, ou nenhuma regularidade por parte do posicionamento de átomos. O trabalho de Anderson (1958) aponta como principal agente manifestador de “desordem”, a aleatoriedade envolvida nos processos de formação para alguns sistemas.

representação aproximada da microestrutura de aerogéis. Pode-se citar as seguintes técnicas relacionadas: VEM – *void expansion method* (SCHENKER et al., 2009), DLA – *diffusion-limited aggregation* (MA et al., 2001), e GRF – *Gaussian random fields* (QUINTANILLA et al., 2003). No entanto, não há consenso sobre qual estratégia é a mais adequada para modelar aerogéis. Um problema recorrente é a impossibilidade de calibrar a porosidade do material com os métodos padrões de DLA e GRF. Um outro problema é que o caráter fractal do modelo DLA não pode ser observado experimentalmente. Em geral, os métodos GRF e DLA, carecem de uma representação física da formação de géis. Modelos que retratam aspectos mais básicos do processo de gelificação são então necessários. O trabalho de (CAMPO; MURILLO; BARBERO, 2011), por exemplo, faz uso de uma técnica de Monte Carlo que leva em consideração fenômenos de difusão e de reações químicas (agregação de clusters) que ocorrem durante o processo de gelificação. O presente trabalho segue esta mesma linha de proposta. Um método de Monte Carlo é usado para simular um modelo estocástico de crescimento de géis inorgânicos (fase sólida do aerogel). Este modelo é sujeito a algumas condições relacionadas ao processo de síntese de géis. De forma simplificada, a proposta deste trabalho difere da de (CAMPO; MURILLO; BARBERO, 2011), pois adota um modelo que representa um sistema onde as interações dos seus elementos constituintes são representadas por mecanismos um pouco mais simplificados. O sistema, no entanto, possui um número maior de graus de liberdade.

## 1.1 JUSTIFICATIVA

A justificativa deste trabalho reside no fato de que: (1) aerogéis são materiais promissores para diversas aplicações em nanotecnologia devido à diversidade de propriedades apresentadas e, (2) não há um entendimento completo entre a relação estrutura e propriedades para aerogéis devido à sua complexidade intrínseca (estrutura da rede integrada de nanoparticulados auto-similar). Não se deseja derivar as propriedades eletrônicas do material a partir de primeiros princípios (*ab initio*), e sim, usar este modelo estocástico para expor, de forma aproximada, algumas características físicas da mesoestrutura de um aerogel.

## 1.2 OBJETIVOS GERAL E ESPECÍFICOS

Desenvolver um modelo estocástico tridimensional que incorpore alguns mecanismos de gelificação para partículas inorgânicas como: difusão,

agregação, e dissociação. O modelo deve ainda considerar diferentes condições experimentais para o processo de gelificação como: temperatura, concentração inicial de partículas de sol, e, taxa de dissociação no sistema. De-seja-se estudar a estrutura da rede (topologia das redes formadas) do aerogel. Mais especificamente, este trabalho se propõe a:

- Mostrar que o modelo proposto apresenta uma transição de fase sol-gel.
- Apresentar o(s) parâmetro(s) de ordem que podem descrever essa transição.
- Analisar possíveis diferenças na topologia das redes formadas para diferentes estados de uma mesma fase gel.
- Verificar se os estados gelificados possuem estruturas com características de auto-similaridade (fractal).
- Mostrar que a morfologia das estruturas formadas dependem das condições iniciais e de processamento do gel.

### 1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Inicialmente será apresentada uma revisão bibliográfica dos seguintes tópicos: (i) considerações físicas e químicas na síntese de aerogéis de sílica (gelificação), (ii) modelos teóricos para gelificação, (iii) métodos de Monte Carlo (Metropolis-Hastings), e, (iv), conceitos utilizados em teoria de redes. A seguir, será apresentada a metodologia proposta para desenvolvimento do trabalho. Isto inclui a apresentação do modelo estocástico, a descrição do algoritmo usado para implementá-lo, e uma série de descritores matemáticos e estatísticos usados para análise dos resultados obtidos pelo modelo. Em particular, os descritores utilizados podem ser agrupados em dois grandes grupos: medidas para análise da topologia da rede, e medidas para análise de propriedades morfológicas da estrutura. Informação adicional relacionada a alguns algoritmos, e algumas derivações para expressões matemáticas utilizadas na metodologia são expostos em capítulos finais de apêndice. Finalmente, apresenta-se todos os resultados obtidos e discute-se qualitativamente a sua coerência física com processos de gelificação. O capítulo de conclusão dá as considerações finais neste trabalho e discute se os objetivos específicos foram atingidos de forma satisfatória.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BREVE HISTÓRICO DE AEROGÉIS

Samuel Kistler introduziu o termo *aerogel* em 1932 para designar géis que tiveram a sua fase líquida extraída e substituída por algum gás sem que ocorra colapso da estrutura sólida. Para obter o efeito da estrutura desejada, Kistler usou a técnica de *secagem supercrítica*. Nesta técnica, o líquido que compõe o gel é retirado após ser convertido em *fluido supercrítico*. Isto é feito numa autoclave onde o líquido, contido nos poros do gel, ultrapassa a temperatura crítica  $T_c$  e pressão crítica  $P_c$ . Em seu trabalho pioneiro, Kistler sintetizou aerogéis de sílica com resistência mecânica, assim como aerogéis de mais baixa resistência mecânica (aerogel a base de óxido de alumínio), e também obteve sucesso em sintetizar aerogéis a base de óxidos de tungstênio, ferro, níquel, etc. Ele percebeu rapidamente o potencial que aerogéis poderiam ter em aplicações industriais, como em catalisadores, agentes de preenchimento, isolamento, ou ainda para materiais que repelem a água, onde um tratamento superficial é necessário para conferir uma característica hidrofóbica ao material (KISTLER, 1931). Desta forma, ele foi o criador de diversas patentes, dentre as quais, uma foi adquirida pela Monsanto Chemical Company. A empresa iniciou pela primeira vez a produção industrial de aerogéis de sílica e o produto comercializado levou o nome de Santocel<sup>®</sup> (KISTLER, 1941).

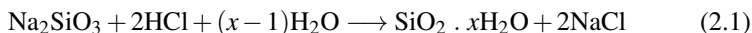
Após o trabalho inicial de Kistler, houve uma diversificação da composição química dos materiais usados para sintetizar o aerogel. A lista de aerogéis onde silicatos eram usados na síntese aumentou significativamente. Uma nova classe de aerogéis orgânicos foram desenvolvidos na década de 80 no Lawrence Livermore National Laboratory, em Berkeley, por Pekala e Satcher. Estes aerogéis orgânicos foram obtidos com base na policondensação de resorcinol-formaldeído, o material que constitui o polímero baquelite<sup>®</sup>. Estes apresentaram baixíssima condutividade térmica de  $0,012 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$  (PEKALA, 1989). A partir da pirólise, é possível ainda obter aerogel de carbono condutor de eletricidade (PEKALA et al., 1994). A evolução de aerogéis seguiu também a evolução da área de química *sol-gel*, com a síntese de aerogéis orgânico-sílica híbridos, e alguns aerogéis feitos a partir de compostos não oxidáveis, como por exemplo, sulfuretos (WOIGNIER; PHALIPPOU; ZARZYCKI, 1984; STANIC et al., 1997; SANCHEZ et al., 2000).

## 2.2 SÍNTESE DE AEROGÉIS INORGÂNICOS DE SÍLICA

### 2.2.1 Síntese sol-gel

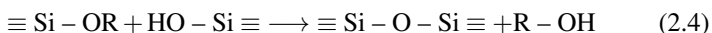
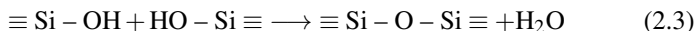
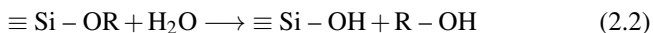
Dentre os aerogéis inorgânicos, os de sílica estão entre os mais estudados. Aqui serão apresentadas as características gerais do processo de síntese descritas em Aegerter, Leventis e Koebel (2011), e Brinker e Scherer (1990). A formação da rede sólida nanoestruturada é resultado de reações em meio aquoso, através de um processo de polimerização. A polimerização ocorre devido à formação pontes de siloxano ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) entre átomos de Si provenientes das moléculas de precursores. De maneira semelhante à polimerização em compostos orgânicos, cadeias lineares ou ramificadas (com *crosslinks*) são produzidas com base no tipo de monômero e crosslinkers utilizados. Dois grandes estágios podem ser identificados no processo sol-gel. Inicialmente, partículas coloidais sólidas dispersas (com tamanho abaixo de 1 nm), ou oligômeros lineares são formadas. Em seguida, estes objetos conectam-se uns aos outros ainda em solução, tendendo a construir assim uma rede macromolecular aberta, tridimensional. Esta será a estrutura do gel que crescerá sendo limitada apenas pelo tamanho do recipiente. A contínua transformação de sol para gel é denominada de processo de gelificação. A mudança radical de líquido para um estado gel é denominado de transição sol-gel. Os géis obtidos podem ser classificados como coloidais ou poliméricos, dependendo da natureza dos blocos formadores da rede (se formados por nanoparticulados, ou mais lineares, como polímeros). Em cada um dos estágios de gelificação estão envolvidas reações de hidrólise de água, e/ou condensação de álcool.

Em termos de precursores, destaca-se o metassilicato de sódio  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , utilizado por Kistler para síntese dos primeiros aerogéis registrados na literatura (KISTLER, 1931). Este precursor reage com o ácido HCl de acordo com a reação,



Um sal de NaCl é então produzido, devendo ser eliminado através de uma diálise, ou de um troca por um íon  $\text{H}^+$ . Atualmente, os precursores mais utilizados são alcóxidos do tipo  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , onde R pode ser um grupo metila  $\text{CH}_3$ , ou etila  $\text{C}_2\text{H}_5$ . Neste caso, os precursores são, respectivamente, o ortossilicato de tetrametila (TMOS) e ortossilicato de tetraetila (TEOS). Uma série de outros precursores do tipo alcóxidos são também disponíveis, entretanto, utilizados em menor frequência. Uma característica comum à todos os precursores é a existência de ligações Si-O, que são ligações de caráter 50%

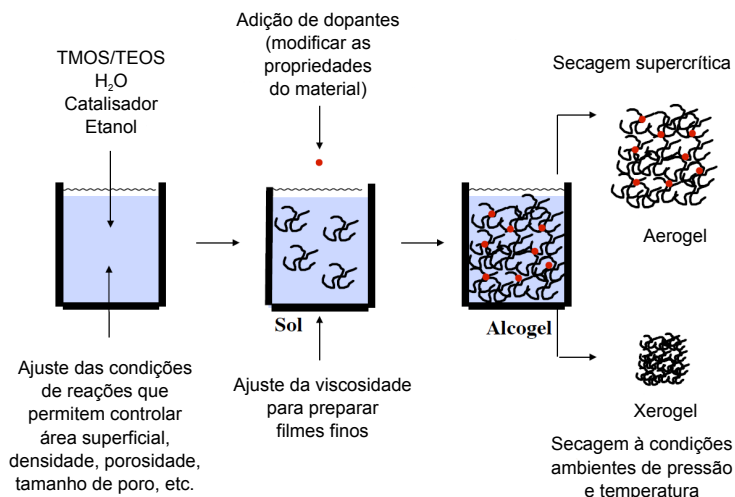
covalente (PAULING, 1939). O caráter covalente desta ligação permite criar um ampla distribuição de ângulos para ligações  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ , sendo possível formar uma rede aleatória tridimensional similar ao vidro de sílica (MOZZI; WARREN, 1969). As reações envolvidas no processo de polimerização para precursores do tipo alcóxidos são descritas por,



As reações 2.2, 2.3 e 2.4 são reações que ocorrem de forma simultânea, de hidrólise, e policondensação de água e álcool, respectivamente. As taxas de hidrólise são naturalmente lentas o suficiente, para ter uma certa controlabilidade independente do processo. Géis de sílica com textura próxima a de géis poliméricos, podem ser obtidas caso as taxas de hidrólise sejam mais rápidas que as de policondensação. Isto pode ser obtido através de uma catálise usando um meio ácido (HCl, HF e ácidos carboxílicos). Por outro lado, bases aceleram o processo de condensação, o que favorece a formação de partículas coloidais de sílica mais densas resultando em géis coloidais. Neste caso, a base catalisadora mais utilizada em meio aquoso é o  $\text{NH}_3$ .

Alguns parâmetros adicionais, como a natureza do solvente, a razão molar de “precursor para água”, assim como a concentração de precursor no solvente, e concentração do catalisador, servem para alterar propriedades nanoestruturais do gel (tamanho primário de partículas, distribuição de poros, fractalidade da estrutura, tortuosidade, densidade, etc.). Sugere-se, para maior descrição, ver Brinker e Scherer (1990). A figura 1 apresenta esquematicamente os principais eventos para a síntese de aerogéis inorgânicos.

Figura 1 – Esquema geral do processo síntese para aerogéis inorgânicos.



Fonte: <http://www.seas.virginia.edu/admin/diversity/k12/Presentations/AerogelGeneral2011-PamNorris.pdf>.

## 2.2.2 Envelhecimento

O processo de envelhecimento visa reforçar mecanicamente, o esqueleto sólido formado durante a síntese sol-gel. O envelhecimento consiste em aproveitar a sinérese, e/ou mecanismos de *Ostwald ripening*<sup>1</sup> modificando a composição da fase líquida contida nos poros do gel. Isto pode ser atingido, adicionando água e alcoxisilanos monoméricos como TEOS, o que produz reações na superfície envolvendo grupos residuais. Assim, outras reações de condensação, dissolução e precipitação da sílica podem acontecer, promovendo o aumento do tamanho de poro médio e densidade do gel. Além de modificar propriedades morfológicas, é possível através do processo de envelhecimento, aprimorar algumas propriedades mecânicas.

<sup>1</sup>Tendência de partículas se agruparem na superfície de uma partícula maior para juntas minimizar a energia e atingirem estados mais estáveis (menor número de partículas instáveis presentes superfície).



### 2.2.3 Secagem

Costumeiramente, podem ser descritas três principais rotas utilizadas para secagem do gel: (a) secagem por super-resfriamento, (b) evaporação e, (c) secagem supercrítica. Em geral, as técnicas de secagem por super-resfriamento e evaporação são aplicadas para géis de sílica de fina nanoestrutura, e não se mostram eficientes para produzir aerogéis monolíticos. Secagem por resfriamento costuma apresentar formação de fissuras sendo mais aplicada à produção de pós. Evaporação e tratamentos de envelhecimento para materiais com baixa área superficial específica, resultam em materiais mais densos (xerogéis) e com presença de fissuras. Neste caso ocorre também um processo irreversível de retração volumétrica do material. A vantagem de secagem supercrítica é a de eliminar tensões capilares provocadas pela interface entre gás-líquido presente nos poros. Desta forma, é possível produzir aerogéis monolíticos de grandes dimensões. A secagem supercrítica pode ocorrer de duas formas; em um processo denominado “quente” onde o estado supercrítico de um solvente orgânico deve ser atingido (geralmente etanol para a fase líquida presente nos poros), ou um processo “frio” para temperaturas superiores a 31°C onde é usado CO<sub>2</sub> para substituição da fase líquida do gel.

## 2.3 MODELOS TEÓRICOS PARA GELIFICAÇÃO

O processo de gelificação pode ser analisado classicamente por modelos de percolação. A abordagem de Flory (1941) e Stockmayer (1944), modela cadeias poliméricas através de um modelo de percolação composto por redes de Bethe. Isto permite encontrar uma expressão analítica do valor de fração de peso molecular de sol para o ponto de gel, ou seja, representando um limiar de percolação para o sistema. Um problema encontrado com esta abordagem é que somente se considera a formação de estruturas ramificadas, sem a presença de caminhos fechados, ou *loops*, para o crescimento de clusters. Isto leva a previsões irrealistas da geometria de polímeros.

Uma outra abordagem faz uso da equação de Smoluchowski, ou equação cinética da taxa de variação, que é útil para classificar processos de crescimento por agregação (CHANDRASEKHAR, 1943). Esta equação expressa a evolução do número de “*m*-meros”<sup>2</sup>,  $N(m)$ , em termos de um *kernel* (núcleo) de reação  $K_{ij}$ , que dá a probabilidade de um *i*-mero reagir com um *j*-ésimo

<sup>2</sup>Um mero representa uma unidade de composição química que pode agregar formando estruturas repetidas em cadeia. Para  $m = 1$ , temos um monômero,  $m = 2$  temos um dímero,  $m = 3$  trímero, etc.

mero, ou seja,

$$\frac{dN(m)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=m} N(i)K_{ij}N(j) - N(m) \sum_{j=1}^{\infty} K_{ij}N(j). \quad (2.5)$$

O primeiro termo representa a criação de  $m$ -meros através de colisões binárias entre  $i$ -meros e  $(m-i)$ -meros. O segundo termo leva em conta a aniquilação de  $m$ -meros devido a colisões binárias com outros clusters. A forma do *kernel* de reação  $K_{ij}$  dependerá do sistema físico considerado o que dificulta um pouco a solução do problema. No entanto, um resultado teórico mostra que é suficiente escolher uma função homogênea como *kernel* (DONGEN; ERNST, 1985).

## 2.4 MÉTODOS DE MONTE CARLO

No final da Segunda Guerra Mundial, Stanislaw Ulam, John von Neumann e Nicholas Metropolis foram os principais personagens envolvidos em um projeto de pesquisa de um problema termonuclear que culminou no desenvolvimento de um método para estudar a difusão de nêutrons em materiais (METROPOLIS, 1987). Como a característica principal do método era o uso intenso de amostragem estatística através de experimentos aleatórios, Metropolis batizou-o com o nome de “Monte Carlo”, em alusão ao popular cassino. Apesar da técnica ter sido descrita pela primeira vez em 1947, em um relatório realizado em Los Alamos e publicada pouco tempo depois em jornal científico (METROPOLIS; ULAM, 1949), o advento da mesma está também relacionada com o projeto do primeiro computador eletrônico (com componentes eletromecânicos), o ENIAC, ainda no período de guerra (METROPOLIS, 1987). A prática do uso de técnicas estatísticas já era recorrente na comunidade científica. Por exemplo, em 1908, o estatístico inglês William S. Gosset ‘Student’<sup>3</sup> estimou os coeficientes de correlação da sua distribuição  $t$  com ajuda de um experimento de amostragem, e em 1901, um assistente de Lord Kelvin gerou 5000 trajetórias aleatórias para estudar colisões elásticas de partículas. Um exemplo ainda mais antigo faz referência ao século dezoito, quando em 1777, o naturalista francês Buffon descobriu que caso uma agulha de comprimento  $l$  fosse jogada aleatoriamente, em um espaço de linhas paralelas distantes de  $d$  unidades (onde  $d > l$ ), a probabilidade de uma agulha intersectar uma destas linhas é de  $2l/\pi d$ . Posteriormente, em 1901, o matemático italiano Lazzerini realizou um experimento deixando uma agulha

---

<sup>3</sup>Student era o pseudônimo usado por Gosset na publicação de alguns de seus trabalhos científicos no período em que trabalhava para a cervejaria Guinness®.

cair 3407 vezes, estimando assim, o valor de  $\pi$  em 3.1415929<sup>4</sup>.

Ulam, assistindo à apresentação de resultados preliminares obtidos pelo ENIAC, percebeu o potencial de processamento de cálculos, e tomadas de decisões do computador eletrônico, e o impacto que isto poderia ter no processo de amostragem. Devido à sua formação matemática, ele sabia que técnicas que fazem uso de processos aleatórios andavam um pouco em desuso devido à tediosa tarefa de preparar e realizar longos experimentos. Com o uso do computador, estas poderiam ser realizadas em tempos reduzidos, sendo possível resgatar antigas técnicas estatísticas. A principal contribuição de von Neumann e Ulam neste período, foi de perceber que alguns problemas matemáticos podem ser então tratados encontrando uma forma probabilística análoga que é então resolvida por um experimento estocástico aleatório.

Hoje em dia, o termo Monte Carlo designa uma variedade de técnicas que usam uma abordagem estatística usando números aleatórios, ou amostras com distribuições cuidadosamente escolhidas. Baseadas no tipo de amostragem, duas grandes classes de técnicas de Monte Carlo se destacam: as de amostragem direta, e as que fazem uso de amostragem de importância. As de amostragem direta, usam amostras que são independentes entre si no tempo, derivadas de uma distribuição aleatória uniforme. Este é o caso de técnicas para o cálculo de integrais onde são utilizados números escolhidos a partir de um gerador uniforme de números pseudo-aleatórios. Os valores escolhidos aleatoriamente servirão para avaliar a função e estimar o valor da integral através de uma soma. Para o caso de amostragem de importância, esta se dá em um processo sem memória, exceto pela última amostra obtida. Portanto, cada nova amostra dependerá apenas da amostra anterior, sendo representada por uma probabilidade de transição  $w_{ij}$ , do estado  $i$  para o estado  $j$ . A probabilidade de transição é equivalente à uma probabilidade condicional entre os estados  $i$  e  $j$ ,

$$w_{ij} = P(X_{t_n} = S_j | X_{t_{n-1}} = S_i) ,$$

onde  $X_t$  representam as amostras em função do tempo, e  $S_i$ , um estado  $i$  possível do sistema. Claro, em se tratando de uma probabilidade condicional, a transição  $w_{ij}$  deve satisfazer,

$$w_{ij} \geq 0 , \quad \sum_j w_{ij} = 1 .$$

Pela relação entre probabilidade conjunta e condicional, a probabilidade total para serem obtidos um estado  $S_j$  e  $S_i$  em um dado intervalo de tempo  $t_n - t_{n-1}$

---

<sup>4</sup>Na verdade, Lazerini teria manipulado os dados conforme ficou provado por Badger em 1904. Entretanto, outras tentativas de estimar o valor de  $\pi$  foram realizadas durante o século XIX, mostrando resultados mais modestos para a estimativa (NEWMAN; BARKEMA, 1999).

é dado por,

$$P(X_{t_n} = S_j, X_{t_{n-1}} = S_i) = P(X_{t_n} = S_j | X_{t_{n-1}} = S_i) \cdot P(X_{t_{n-1}} = S_i)$$

$$P(X_{t_n} = S_j, X_{t_{n-1}} = S_i) = w_{ij} \cdot P(X_{t_{n-1}} = S_i) . \quad (2.6)$$

A formulação dada pela equação 2.6 caracteriza uma correlação entre dois estados sucessivos, descrevendo um processo de *cadeias de Markov* (LANDAU; BINDER, 2005). A dinâmica, ou evolução da probabilidade total, é dada por uma “equação-mestre”<sup>5</sup> (considerando neste caso o tempo contínuo, e  $P(X_{t_n} = S_j) = P(S_j, t)$ ), ou seja,

$$\frac{dP(S_j, t)}{dt} = - \sum_i w_{ji} P(S_j, t) + \sum_i w_{ij} P(S_i, t) . \quad (2.7)$$

Esta é uma equação de continuidade, pois conserva a quantidade de probabilidade total ( $\sum_j P(S_j, t) = 1$  para qualquer  $t$ ), e também expressa um balanço entre perdas e ganhos do processo. Assim, o primeiro termo indica o valor total de probabilidade para transições que saem do estado  $j$  para outro estado qualquer (perda), enquanto que o segundo termo, indica o valor total de probabilidade para transições que chegam ao estado  $j$  (ganho). Um processo de amostragem de importância, como o algoritmo Metropolis-Hastings, deve ser interpretado como um processo de cadeias de Markov, em especial devido à uma escolha adequada para a probabilidade de transição.

### 2.4.1 Algoritmo de Metropolis-Hastings

Este algoritmo gera novos estados à partir do estado anterior usando uma probabilidade de transição que depende da variação de energia entre os estados inicial e final. O comportamento em função do tempo da probabilidade de ocorrer um estado é dado pela expressão 2.7 (reescrita para maior comodidade),

$$\frac{dP_n(t)}{dt} = - \sum_{n \neq m} [P_n(t) w_{n \rightarrow m} - P_m(t) w_{m \rightarrow n}] ,$$

onde novamente,  $P_n(t)$  é a probabilidade do sistema se encontrar no estado  $n$  para tempo igual à  $t$ , e  $w_{n \rightarrow m}$  é a taxa de transição para  $n \rightarrow m$ . No equilíbrio

---

<sup>5</sup>Apesar de ser chamada de equação-mestre, na verdade ela representa um conjunto de equações diferenciais para cada estado do sistema (NEWMAN; BARKEMA, 1999).

( $\frac{dP_n(t)}{dt} = 0$ ), os dois termos devem ser iguais, portanto,

$$P_n(t)w_{n \rightarrow m} = P_m(t)w_{m \rightarrow n} . \quad (2.8)$$

A probabilidade de um estado  $n$  ocorrer no equilíbrio térmico para um sistema clássico, é dado pela distribuição de Boltzmann

$$P_n(t) = e^{-E_n/k_B T} / Z , \quad (2.9)$$

onde,  $Z$  é a função de partição do sistema,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura do sistema. Pode-se tomar como taxa de transição igual a probabilidade relativa entre o  $n$ -ésimo estado e o  $m$ -ésimo estado, usando  $\Delta E = E_n - E_m$ , ou seja,

$$w_{m \rightarrow n} = \begin{cases} \tau_0^{-1} \exp(-\Delta E/k_B T) , & \Delta E > 0 \\ \tau_0^{-1} , & \Delta E < 0 \end{cases} \quad (2.10)$$

onde,  $\tau_0$  representa o tempo necessário para ocorrer uma transição entre estados (normalmente assume-se como valor unitário). Esta escolha satisfaz a condição da equação 2.8 (denominada de *balanço detalhado*) e foi a primeira escolha para a transição  $w_{m \rightarrow n}$  em física estatística. O quadro 1 a seguir, apresenta uma rotina com o pseudo-código para o procedimento típico usado pelo algoritmo de Metropolis-Hastings disponível em Landau e Binder (2005).

Quadro 1: Algoritmo Metropolis-Hastings.

**Algoritmo METROPOLIS-HASTINGS**

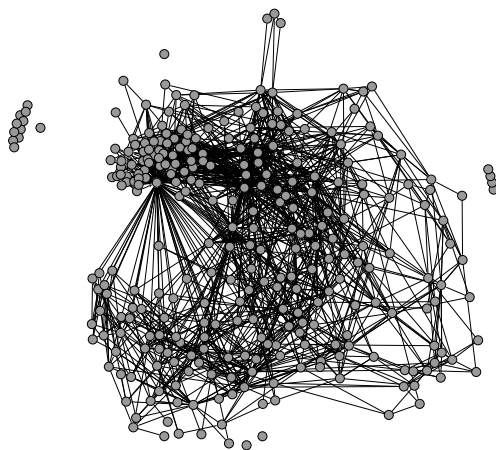
1. Escolher um estado inicial.
2. Calcular a variação de energia DELTA\_E para uma mudança aleatória de estado.
3. Gerar um número aleatório RAND tal que,  $0 < \text{RAND} < 1$ .
4.  $\text{RAND} < \text{DELTA\_E}/k_B T$  ?  
SIM. Manter a mudança de estado.
5. Voltar para passo 2.

## 2.5 REDES COMPLEXAS

Redes são formadas por um conjunto de pontos conectados por linhas. Apesar desta simples descrição, o conceito de redes pode ser observado em diversos setores da civilização moderna e também na natureza. Por exemplo, é comum o estudo do sistema nervoso através do mapeamento de junções sinápticas para o nemátodo *Caenorhabditis elegans* (WHITE et al.,

1986). (A figura 2 apresenta a visualização deste tipo de rede através do programa aberto Gephi<sup>6</sup>.) Cadeias alimentares que representam relações entre predador-presa entre várias espécies em um ecossistema (MARTINEZ, 1992), e redes metabólicas, onde cada elemento da rede representa diferentes proteínas produzidas a partir de reações metabólicas (JEONG et al., 2001), são também exemplos de redes biológicas. A internet é, por outro lado, um exemplo de rede tecnológica: roteadores e servidores podem representar os elementos constituintes do sistema (FALOUTSOS; FALOUTSOS; FALOUTSOS, 1999). Redes de distribuição de energia de um país também se enquadram neste caso (DOBSON et al., 2007). Recentemente, e em especial depois da crise econômica mundial de 2008, tem se observado um esforço por parte de alguns economistas em adotar uma abordagem de redes que leve em consideração as diferentes relações entre grandes instituições financeiras (SCHWEITZER et al., 2009). (Um esquema desta natureza pode ser visto na figura 3.) Também, dentro do contexto de ciências sociais, é tradicional o estudo de redes sociais formadas, no caso mais comum, a partir de ligações formadas por amigos de indivíduos em uma determinada localidade (ZACHARY, 1977).

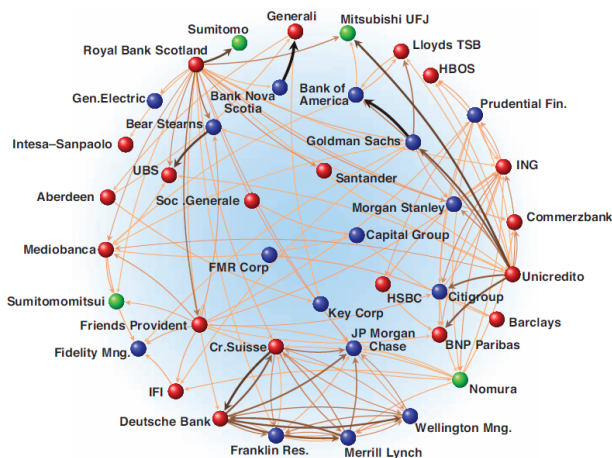
Figura 2 – Conectividade das células nervosas do nemátodo *C. elegans*.



Fonte: <http://networkdata.ics.uci.edu/data.php?id=16>.

<sup>6</sup>Disponível para download em <https://gephi.org/users/download/>

Figura 3 – Conexões entre diferentes instituições financeiras internacionais.

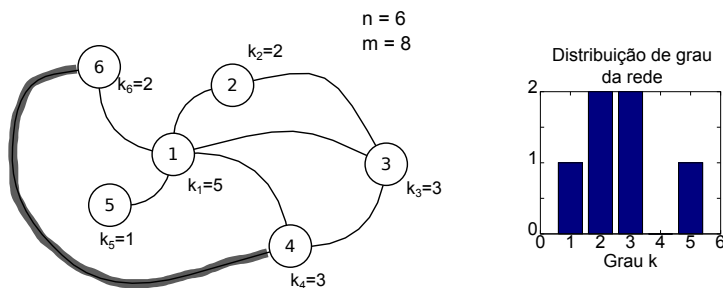


Fonte: Schweitzer et al. (2009).

Originalmente, campos como tecnologia, informação, biologia, e ciências sociais, desenvolveram, de forma independente, formas de estudar fenômenos onde existe um padrão de conexões e interações entre diversas partes de um sistema. Porém, nas últimas décadas tem se assistido ao surgimento de uma “ciência de redes”. A representação através de redes se mostra útil em muitos casos, pois permite reduzir um sistema à uma representação simplificada, uma estrutura abstrata que captura apenas os padrões essenciais de conexões. O objetivo desta abordagem é então, através de uma série de ferramentas (matemáticas, computacionais, e estatísticas), analisar, modelar e entender redes do mundo real (NEWMAN, 2010). A terminologia desta teoria de redes, se baseia principalmente na teoria matemática de grafos. Nela, uma rede, ou um grafo, é composta basicamente por dois elementos básicos: um conjunto de  $n$  nós (ou vértices), e  $m$  arestas (ou ligações). Em relação a presença de ligações, uma rede pode ser do tipo direcional, ou seja, as ligações entre nós possuem algum sentido de orientação. Este é o caso da *World-Wide-Web*, composta por diversos sites e *hyperlinks*. Enquanto que um site pode estar conectado à uma segunda página através de um *hyperlink*, a recíproca não é necessariamente verdadeira. Caso não existam duas direções preferenciais de ligações entre nós, a rede é dita não-direcional. Uma rede pode possuir vértices sem ligações, ou seja, “desconectados” com as demais partes da rede. Estas redes, neste caso, são ditas desconectadas. A variabili-

dade de diferentes ligações existentes em uma rede, levam a uma importante propriedade: a distribuição de grau da rede. O grau de um nó, ou vértice, é definido como o número de arestas, ou ligações, saindo (ou entrando caso se trate de uma rede direcional<sup>7</sup>) do respectivo nó. O grau de um vértice  $i$  é representado por  $k_i$ . A distribuição de grau da rede  $k$  pode ser então expressa através de um histograma. Um outro conceito importante dentro de redes é o da distância  $d_{ij}$  entre os vértices  $i$  e  $j$ . O valor da distância  $d_{ij}$  é, neste caso, igual ao caminho com o menor número de arestas conectando estes dois vértices. A figura 4 ilustra alguns destes conceitos.

Figura 4 – Exemplo de rede conectada com  $n = 6$  nós e  $m = 8$  ligações. O valor do grau de cada nó é representado por  $k_i$ . O histograma à direita representa como está distribuído o grau na rede. A distância entre os vértices 4 e 6 é medida pelo menor caminho entre estes dois vértices. Neste caso  $d_{46} = 1$  (representado pelo caminho destacado).



## 2.5.1 Redes de pequenos mundos

O experimento de *pequenos mundos* concebido pelo psicólogo experimental Stanley Milgram (MILGRAM, 1967; TRAVERS et al., 1969) visava determinar a distância típica entre dois nós de uma rede social formada a partir de conhecidos e amigos, ao qual todos os indivíduos estão inseridos. Na época, este problema já despertava interesse pelo aspecto teórico, sendo que alguns argumentos matemáticos mostravam que esta distância seria baixa. Em particular, Milgram se baseou principalmente em um artigo que circulava

<sup>7</sup>Redes direcionais possuem, portanto, dois tipos de grau para seus nós. O grau relativo à uma "ligação para dentro" e de uma "ligação para fora". Neste trabalho será usado apenas o conceito de redes não-direcionais.



há um algum tempo na comunidade de ciências sociais, em uma versão *pre-print*, que fora publicado somente muitos anos mais tarde (POOL; KOCHEN, 1978).

Para realizar o experimento, Milgram selecionou 96 pessoas residentes em Omaha no estado de Nebraska, enviando à cada uma um pacote contendo um livreto estilo “passaporte” com o símbolo da instituição e instruções. Estas davam informação sobre o “destinatário-alvo” (um amigo de Milgram em Boston, Massachusetts), como o nome da pessoa, a ocupação e endereço. Era pedido então aos participantes, de enviarem o passaporte, através do serviço de correio, à algum conhecido que eles acreditassem ter a melhor chance de entregar o passaporte ao alvo. Cada pessoa que recebesse o passaporte através de carta, deveria registrar o local no passaporte. Assim, Milgram poderia saber o caminho percorrido pelo passaporte e o número de passos necessários para chegar ao destino final reconstruindo o caminho percorrido pela rede. O resultado deste experimento foi de que foram necessários em média, 5.9 passos para a correspondência chegar ao destinatário-alvo. Isto estava de acordo com a crença na época de que, uma rede real (no caso, a rede de conhecidos no mundo) tinha uma propriedade de *pequenos-mundos*: uma quantidade pequena de caminhos de “grande distância”, e a maioria dos nós conectados através de pequenas distâncias.

Estas ideias foram expostas, de forma matemática, pela primeira vez no trabalho de Watts e Strogatz (1998), que impulsionou o desenvolvimento de uma abordagem interdisciplinar para o estudo de redes. Nele, ao todo foram utilizados dados de três redes reais sem nenhuma particularidade comum: uma rede de atores, onde cada ator representa um nó e uma ligação entre dois nós existe, caso ambos atores tenham colaborado em algum filme; uma rede do sistema de distribuição de energia elétrica, onde um nó pode representar um gerador, um transformador, ou uma subestação, e a ligação entre nós representa uma linha de transmissão entre eles; e finalmente, a rede que representa as conexões das células nervosas para o nematódeo *Caenorhabditis elegans* (WATTS; STROGATZ, 1998). O método proposto por Watts e Strogatz para relacionar redes de natureza tão diferentes, era de compará-las com modelos teóricos simples de redes: redes regulares, e redes aleatórias. Para isso eles desenvolveram o conceito de coeficiente de clusterização ou agrupamento. Esta métrica quantifica uma relação de transitividade na rede. Por exemplo, em redes sociais, isto está relacionado com a ideia de que “amigos de um indivíduo podem ser também amigos entre si”. Uma forma de calcular a clusterização local  $C_i$  (relativa ao nó  $i$ ), é encontrando a fração de pares de vizinhos ao nó  $i$  conectados entre si. Matematicamente, isto é dado pela seguinte expressão:

$$C_i = \frac{n_p}{k_i(k_i - 1)/2}, \quad (2.11)$$

onde  $k_i$  é o valor do grau, o número de ligações partindo do nó  $i$ , e  $n_p$  representa o número de pares de vizinhos conectados entre si<sup>8</sup>. O coeficiente de clusterização da rede é então definido como o valor médio de todas as clusterizações locais  $C_i$ , ou seja,

$$C = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i . \quad (2.12)$$

Usando este novo conceito, é possível descrever redes através das propriedades de transitividade, e do “comprimento” de distância típica. Uma rede regular (número constante de vizinhos para todo nó) apresentaria grandes valores de distância de rede, e possivelmente altos valores de coeficiente de clusterização<sup>9</sup>. No caso de redes aleatórias, estas apresentam pequenas distâncias de rede, e baixos coeficientes de clusterização. Watts e Strogatz verificaram para cada caso real de rede, os valores de distância média da rede  $l$  e coeficiente de clusterização  $C$ , e compararam com o valores destas medidas obtidas para modelos equivalente de redes regulares e aleatórias<sup>10</sup>. Eles observaram, então, que o conjunto de redes reais analisadas não apresentavam concordância com nenhum desses dois modelos de rede. De fato, as redes analisadas apresentaram pequenas distâncias médias. Por outro lado, estas possuíam altos valores de coeficiente de clusterização. Um outro mérito do trabalho de Watts e Strogatz, foi de propor um modelo simples de formação de redes com tais propriedades a partir de um modelo simples de rede regular que incorpora um parâmetro denominado “probabilidade de reconexão de ligações” na rede. Desta forma, é possível formar redes em função do número de nós, número médio de vizinhos por nó, e do valor da probabilidade de reconexão. Eles verificaram que além dos casos triviais (probabilidade de reconexão nula - rede regular, e probabilidade igual a um - rede aleatória), é possível, selecionando valores intermediários de probabilidade de reconexão, reproduzir redes que satisfazem as propriedades de pequenos mundos.

### 2.5.2 Redes invariantes em escala

No final da década de 90, um outro trabalho de abordagem interdisciplinar em redes chamou a atenção da comunidade científica. O trabalho de

---

<sup>8</sup>Para um número de vizinhos  $k$ , o número total de possíveis pares é dado por,  $\binom{k}{2} = \frac{k!}{(k-2)!2!} = \frac{k(k-1)}{2}$ . Este é o valor do denominador na equação 2.11

<sup>9</sup>Dependendo do número de vizinhos considerados na rede é possível também que o coeficiente de clusterização seja próximo de zero.

<sup>10</sup>Comparando redes com o mesmo número de nós e de mesmo valor médio para o grau.

Barabási e Albert (1999) introduziu o conceito de em escala, ou *scale-free*. Através da análise de algumas redes reais, eles constataram que muitas dessa redes apresentavam a propriedade de uma distribuição de grau do tipo invariante em escala, ou seja, com o formato da distribuição seguindo uma lei de potência na forma

$$p(k) \sim k^{-\alpha} . \quad (2.13)$$

Isto tem várias implicações. Comparando com uma distribuição típica de uma rede aleatória, a distribuição de grau segue uma forma próxima da normal<sup>11</sup>. Desta forma, há uma concentração típica do valor (mais provável) de grau de rede que se situa em torno do valor médio. Qualquer valor situado próximo a região da cauda da distribuição, possui probabilidade ínfima e, portanto, improvável. Para distribuições do tipo lei de potência, isto não ocorre, devido ao fato da distribuição diminuir de forma mais lenta que uma gaussiana. De forma que, valores de grau situados na cauda da distribuição, tem uma magnitude de probabilidade muito superior que o caso de uma cauda de distribuição normal. Logo, existem alguns poucos vértices na rede com uma conectividade muito elevada, estes são denominados *hubs*. Outra propriedade de uma lei de potências, é que esta é um objeto matemático intrinsecamente fractal, ou seja, auto-similar em qualquer escala. Obviamente, isto também se traduz na estrutura da rede. Globalmente, existem alguns poucos vértices com um número alto de ligações conectados aos vértices. Estes vértices, por sua vez, são conectados individualmente à um número um pouco menor com outros vértices. Este mesmo cenário normalmente se repete em diferentes partes da rede, e em diferentes escalas. O todo é semelhante à pequenas partes da rede.

Além de constatar que a propriedade de invariância de escala é comum em muitas redes reais, Barabási e Albert sugeriram que o mecanismo de formação de muitas dessas redes é simples e de caráter adaptativo. Isto quer dizer que, novos vértices quando integrados à uma rede, tendem a formar uma ligação preferencialmente com aqueles que possuem um alto grau. Em termos de probabilidades, existe um viés em direção a *hubs* já existentes. A probabilidade de conexão de um novo elemento não é uniforme e depende dos vértices e da estrutura da rede. Elementos da rede com um número alto de conexões serão então favorecidos. Este mecanismo é conhecido como *preferential attachment*<sup>12</sup>.

---

<sup>11</sup> Formalmente, como uma rede se trata de um sistema discreto, a distribuição correta seria do tipo Poisson. Porém, para valores grandes de número de vértices da rede, como é o caso para muitas situações reais, esta distribuição tende ao formato de uma gaussiana, ou normal.

<sup>12</sup> Na verdade um modelo de formação de redes com características de lei de potência já tinha sido elaborado por Price (1976) que tinha investigado como se comportava a rede de citações em publicações científicas. Price sugeriu então um modelo simples e elegante que se baseava na ideias do economista Herbert Simon. Simon tinha proposto uma explicação para o porquê da distribuição de riqueza na sociedade seguir também uma lei de potência. Este modelo incorpo-

Posteriormente, alguns trabalhos adotaram uma postura mais cética em relação ao fato de muitas redes apresentarem um comportamento de invariância de escala (CLAUSET; SHALIZI; NEWMAN, 2009; KELLER, 2005). Isto se deve, em grande parte ao problema de ajustar leis de potência para valores localizados na cauda, onde o erro estatístico é muitas vezes de mesma magnitude ao valor amostrado, levando a resultados equivocados. No entanto, hoje em dia é relativamente aceito que a maioria de redes existentes apresentem pelo menos uma característica de “cauda extensa”, onde a lei de potência é válida.

---

rava um mecanismo de favorecimento (‘ricos tornam-se mais ricos’), o que dava origem a uma distribuição do tipo lei de potência. O mecanismo proposto por ele, no entanto, levava o nome de “vantagem acumulativa.”

### 3 METODOLOGIA

Conforme visto no capítulo 2, a estrutura em aerogéis inorgânicos (rede macromolecular aberta) é decorrente da gelificação. Este processo ocorre em função de alguns parâmetros experimentais que devem ser controlados (ver seção 2.2.1). Serão consideradas como fatores de influência no processo, as grandezas físicas, de, temperatura de equilíbrio e, concentração (densidade) inicial de partículas de sol. A taxa (probabilidade) de dissociação no sistema é também considerada, e pode ser associada a efeitos de catálise e reatividade na gelificação. Este parâmetro permite ajustar continuamente, entre dois tipos de agregação de clusters: DLCCA (*diffusion-limited cluster-cluster aggregation*) e RLCCA (*reaction-limited cluster-cluster aggregation*). Desta forma, os estados do sistema sempre dependerão destas três variáveis e, portanto, o sistema terá três graus de liberdade. Para simular a gelificação, alguns mecanismos semelhantes à cinética de agregação de clusters (JULLIEN; KOLB, 1984; MA et al., 2001) são adotados. A cinética do sistema pode ser conciliada com os parâmetros (sol-gel) mencionados através de um algoritmo adaptado de Metropolis-Hastings. Este será descrito detalhadamente na seção do algoritmo proposto. Finalmente, este capítulo apresentará o conjunto de descritores matemáticos e estatísticos empregados para análise das estruturas dos aerogéis formados. Estes servirão para analisar características gerais do modelo enquanto mecanismo de formação de redes, e para descrever propriedades estruturais dos aerogéis crescidos.

#### 3.1 DESCRIÇÃO DO MODELO

O modelo estocástico desenvolvido é ambientado dentro de um espaço tridimensional discretizado: um arranjo regular de pontos como em uma rede (matriz) de Bravais, composto pela extensão de células unitárias do tipo cúbicas simples. Cada ponto desta matriz representa uma possível posição de equilíbrio para partículas em uma suspensão de sol. Partículas são modeladas como esferas rígidas de mesmo tamanho. (O modelo não leva em conta a presença de solvente no processo, pois simula o estágio de gelificação posterior à formação de partículas coloidais formadas por polimerização, conforme visto em 2.2.1.) Para um sistema composto por  $N$  partículas, o valor de concentração, ou densidade inicial  $\phi_i$ , é dado por:

$$\phi_i = \frac{N}{L_o^3}, \quad (3.1)$$

onde,  $L_o$  é o tamanho inicial de aresta do cubo (caixa) de simulação que contém todas as partículas. O tamanho de aresta da caixa é medido a partir de um sistema de coordenadas definido sobre a matriz<sup>1</sup>. Considera-se neste modelo que a maioria das grandezas envolvidas no sistema são expressas em unidades arbitrárias (u.a.) ou adimensionais (adim.) Não são impostas condições periódicas, ou restrições na movimentação das partículas. Estas são livres para transitar pela matriz através de difusão browniana. Quando duas partículas se encontram em sítios vizinhos mais próximos<sup>2</sup>, estas são agregadas por meio de uma ligação reversível, formando um cluster. (Um cluster é definido como um conjunto de pelo menos duas partículas agregadas. O número de partículas que formam o cluster é denominado tamanho do cluster). O cluster, por sua vez, tem a possibilidade de transitar pelo sistema, e ser agregado à um outro cluster (de tamanho qualquer), ou à uma partícula. Um outro conceito útil, é o do componente do sistema, que pode representar tanto um cluster, como uma partícula. Assim, um componente do sistema tem, por definição, tamanho maior ou igual a um. Equivalentemente, a representação de um componente pode ser vista por meio de uma rede conectada (todos os vértices possuindo grau superior à 1). Esta é uma importante observação, pois permite analisar qualquer cluster de partículas usando conceitos de teoria de redes.

Um mecanismo de dissociação é introduzido no modelo através de uma probabilidade  $p$  (taxa) de dissociação, sendo definida sobre as partículas, e não sobre as ligações. Esta representa a taxa do sistema para ocorrer reversibilidade da ligação entre uma dada partícula, e o componente ao qual estava agregada. A dissociação é introduzida porque permite criar novos componentes a partir dos já existentes. Mecanismos como difusão e agregação afetam, principalmente, o crescimento do tamanho de alguns componentes no sistema. Desta forma, os mecanismos de difusão, agregação e dissociação, representam a característica estocástica do modelo.

Devido ao fato do modelo representar a formação de redes de géis inorgânicas (fase sólida do aerogel), é considerado ainda um tipo de interação definida através de um potencial central de longo alcance da forma:

$$V(r) = \begin{cases} -1/r, & r \geq 1 \\ \infty, & r = 0 \end{cases} \quad (3.2)$$

Na equação 3.2,  $r$  é o valor da distância (em u.a.) entre duas partículas.

---

<sup>1</sup>Sobre as medidas de dimensão do sistema, é importante notar que a densidade inicial do sistema assumirá apenas um conjunto de valores discretos, uma vez que os valores de medição do tamanho do cubo também é discretizada.

<sup>2</sup>Vizinhos mais próximos são partículas situadas em sítios separados por uma distância de 1 u.a.

Apesar de um sistema de dimensões da ordem de nanômetros ( $10^{-9}$  m), como é o caso da fase dispersa em colóides, ser melhor caracterizado por meio de interações de curto-alcance (LU et al., 2008; PUERTAS; FUCHS; CATES, 2003), esta abordagem pode ser considerada como uma primeira aproximação para o estudo do comportamento de sistemas gelificados.

### 3.2 DESCRIÇÃO DO ALGORITMO METROPOLIS-CCA

Tendo sido descritas as características do modelo estocástico proposto, é necessário adotar algum critério para realizar a amostragem do grande número de estados do sistema. O critério de Metropolis-Hastings é adaptado neste caso para gerenciar as movimentações dos componentes no sistema, aceitando ou rejeitando cada movimentação resultante do processo de difusão browniana de componentes. Para isso, o hamiltoniano (energia interna do sistema) é calculado a partir de todas as interações do sistema de acordo com a expressão a seguir,

$$H = \sum_{i=1}^{i=N} \sum_{j=i+1}^{j=N} V_{ij}, \quad \text{para } i, j = 1, \dots, N \quad (3.3)$$

onde  $V_{ij}$  representa a energia potencial entre duas partículas  $i$  e  $j$ . O hamiltoniano antes de uma movimentação  $H_i$ , e após realizada uma movimentação  $H_f$  devem ser calculados. Uma dada movimentação do componente será então aceita para uma configuração do sistema que envolva uma variação de energia negativa, isto é, para  $\Delta E = H_f - H_i < 0$ . De forma semelhante ao algoritmo de Metropolis-Hastings, os piores casos devem ser aceitos com uma certa probabilidade. Portanto, para uma variação de energia positiva, a movimentação é aceita com uma probabilidade de  $\exp(-\Delta E/k_B T)$ , onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$ , a temperatura absoluta do sistema. É mais conveniente trabalhar em simulações diretamente com o valor de energia em unidades de  $k_B T$ , e não com valores de temperatura absoluta. No entanto, este termo será referido neste trabalho, sem perda de generalidade, como uma “temperatura normalizada”  $T'$ , uma vez que a grandeza temperatura está relacionada de forma linear com a energia.

Para garantir uma convergência rápida do algoritmo, ajusta-se a velocidade de difusão dos componentes para que seja proporcional à taxa de aceitação de movimentos de componentes. É possível monitorar, desta forma, esta taxa e fixar um limiar superior. Uma vez atingido este limiar pelo sistema, a velocidade é diminuída. De forma similar, o algoritmo força o aumento da velocidade sempre que um determinado limiar inferior é atingido.

Como é possível notar, o procedimento descrito não possui um critério de parada, logo componentes podem se movimentar e interagir indefinidamente. Esta situação é contornada considerando, como critério de parada, um número mínimo de iterações para que a energia do sistema seja minimizada. Denominaremos esta quantidade de iterações de número de “passos de termalização”  $N_{term}$ . Uma vez atingido o número de passos de termalização, o estado do sistema composto pela escolha de temperatura, concentração inicial e probabilidade de dissociação estará pronto para ser analisado. O processo de como e quais medidas de análise serão utilizadas, será descrito na próxima subseção.

O algoritmo METROPOLIS-CCA foi implementado através de uma rotina na linguagem de programação C++ que, pelo fato de não ser uma linguagem de alto nível, permite fazer uso de técnicas de programação que resultam em um desempenho computacional mais rápido e eficiente. O quadro 2, descreve um pseudo-código para o algoritmo METROPOLIS-CCA (para  $N_{term}$  passos de termalização), para os três parâmetros de entrada descritos: temperatura  $T'$ , densidade inicial  $\phi_i$ , e probabilidade de dissociação  $p$ . O ponto mais crítico do algoritmo, do ponto de vista de tempo computacional gasto, é o passo 7. Aqui é necessário localizar de forma rápida para cada passo de termalização, o cluster associado a uma dada partícula. Isto pode ser realizado usando um algoritmo de busca eficiente. Neste caso, será usado o algoritmo BFS (*breadth-first search*) que é comumente usado para determinar distâncias em redes com um grande número de vértices, pois tem um rápido desempenho. Mais detalhes sobre o algoritmo BFS são descritos no apêndice B.



Quadro 2: Algoritmo Metropolis-CCA utilizado para gerar um estado específico do sistema.

**Algoritmo METROPOLIS-CCA**

1. Inicializar o número de partículas  $N_{PART}$ , a concentração inicial  $CONC$ , a probabilidade de dissociação  $PROB$ , a temperatura  $T$  do sistema, e o número de passos de termalização  $TERMALIZ\_MAX$ .
2. Encontrar o tamanho inicial da aresta do cubo de simulação relativo a concentração  $CONC$ .
3. Fazer  $CONT\_PASSO \leftarrow 1$ , deslocamento  $D \leftarrow 1$ ,  $ACEITA \leftarrow 0$ , e  $REJEITA \leftarrow 0$ .
4. Preencher a matriz aleatoriamente com  $N_{PART}$  partículas dentro do cubo de simulação.
5. Calcular o Hamiltoniano  $H_i$ .
6. Escolher aleatoriamente uma partícula do sistema.
7. Partícula escolhida faz parte de algum cluster?
  - SIM. Número aleatório (distr. uniforme)  $RAND$  ;  $PROB$  ?
  - SIM. Mover a partícula para uma direção aleatória de  $D$  unidades.
  - NÃO. Mover todo o cluster de  $D$  unidades.
  - NÃO. Mover todo o cluster de  $D$  unidades.
8. Calcular o novo Hamiltoniano  $H_f$ .
9. Variação de energia  $H_f - H_i$ ; 0 ?
  - SIM. Aceitar movimentação e fazer  $ACEITA \leftarrow ACEITA + 1$  e  $H_i \leftarrow H_f$ .
  - NÃO. Número aleatório  $RAND$  ;  $\exp((H_i - H_f)/T)$  ?
  - SIM. Aceitar movimentação e fazer  $ACEITA \leftarrow ACEITA + 1$  e  $H_i \leftarrow H_f$ .
  - NÃO. Rejeitar a movimentação e fazer  $REJEITA \leftarrow REJEITA + 1$ .
10.  $ACEITA + REJEITA$  é um múltiplo de 100 ?
  - SIM.  $verb + ACEITA / (ACEITA + REJEITA)$  ; 75% ?
  - SIM.  $D \leftarrow D - 1$
  - NÃO.  $ACEITA / (ACEITA + REJEITA)$  ; 25% ?
  - SIM.  $D \leftarrow D + 1$
11.  $CONT\_PASSO = TERMALIZ\_MAX$  ?
  - SIM. Fim do processo.
  - NÃO. Fazer  $CONT\_PASSO \leftarrow CONT\_PASSO + 1$  e voltar para passo 6.

### 3.3 METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA ANÁLISE DAS ESTRUTURAS

Cada corrida do algoritmo METROPOLIS-CCA gera um único estado do sistema em função da temperatura de equilíbrio, concentração inicial e probabilidade de dissociação de partículas. Entretanto, a análise de um único estado é insuficiente para estudar a existência de propriedades gerais do sistema. Deve-se, portanto, analisar vários estados diferentes do sistema,

para diferentes parâmetros de entrada do algoritmo METROPOLIS-CCA. A análise deve consistir de descritores  $Q$  (observáveis do sistema) que possam caracterizar a estrutura dos aerogéis formados. Os descritores empregados neste trabalho podem ser agrupados em três grandes grupos: **(i) parâmetros de ordem**; **(ii) descritores da topologia das redes formadas**; **(iii) descritores da morfologia da estrutura porosa do aerogel**. Mais especificamente, os parâmetros de ordem são constituídos pelos seguintes descritores: medida de extensão da distribuição de novos componentes formados  $v$ , e número de passos aleatórios percorrido na rede  $\theta$ . Os descritores para a topologia da rede formada incluem: distância média na rede  $l$ ; distribuição de grau da rede<sup>3</sup>; número médio de coordenação para a estrutura  $c$ ; tamanho do maior componente do sistema  $S_{max}$ . Para descrever a morfologia dos aerogéis resultantes, foram utilizados: porosidade; tamanho médio de poro; desvio padrão do tamanho de poro; área superficial; razão área-volume. Uma medida do sistema corresponde então, ao valor médio do descritor  $\langle Q \rangle$ , podendo ser estimada a partir de um conjunto de amostras  $Q_1, Q_2, \dots, Q_M$ , através de,

$$Q_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_i, \quad (3.4)$$

onde  $M$  é o número de amostras do método de Monte Carlo obtidas (NEWMAN; BARKEMA, 1999). Cada amostra é relativa a uma corrida diferente do algoritmo implementado.

Para cada corrida de uma rotina com o algoritmo METROPOLIS-CCA implementado, foi usado como número de passos de termalização  $N_{term} = 8.000$ . Este alto valor foi escolhido após várias corridas onde foi verificado, a partir da energia do sistema em função do número de passos de termalização escolhido, que o valor sugerido minimiza a energia total. O número de amostras usadas foi de  $M = 5$ . Este valor foi adotado, pois, verificou-se que valores superiores não produzem mudança significativa no valor do desvio padrão obtido para a medida. Para analisar de forma abrangente o sistema, optou-se por escolher 25 valores distintos de temperatura e 9 valores distintos de concentração inicial, resultando assim em 225 estados diferentes do sistema. Este é o número total de estados que deverá ser percorrido pelo algoritmo METROPOLIS-CCA para posterior aplicação dos métodos de análise. Desta maneira, o algoritmo proposto anteriormente deve ser ligeiramente modificado: isto pode ser realizado incluindo laços adicionais de repetição no algoritmo, garantindo que a sua execução ocorra sempre para valores diferentes de temperatura e densidade inicial. A representação de cada medida referente

---

<sup>3</sup>O descritor propriamente dito é um teste de aderência estatístico para determinar o tipo de modelo de rede (ver seção 3.5.4).

a diferentes estados do sistema pode ser expressa através de um mapa, ou seja, uma aproximação do diagrama de fase do sistema. Pelo fato da probabilidade de dissociação de partículas ser uma grandeza limitada entre zero e um, o número de valores distintos de probabilidade pode ser fixado para, no mínimo, 4 valores distintos. Neste caso isto permitirá observar o efeito de diferentes taxas de dissociação no sistema.

A seguir, serão apresentados em maior detalhe todos os descritores (i), (ii) e (iii) utilizadas neste trabalho. Estes são aplicados para analisar tanto as redes que representam o sistema (o que inclui possíveis componentes desconectados) formados pelo modelo, como as redes de gel crescidas representadas pelo maior componente formado. A maioria dos descritores são normalizados por algum fator relativo ao tamanho do sistema (normalmente o número  $N$  de partículas).

### 3.4 PARÂMETROS DE ORDEM

#### 3.4.1 Extensão da distribuição de novos componentes formados

Inicialmente define-se o número de componentes restantes, como a quantidade de componentes que restaram no sistema após este atingir o equilíbrio térmico. Para um sistema onde ocorreu gelificação total, todas as partículas foram agregadas formando uma única estrutura (componente) no sistema. No extremo oposto, caso o número de componentes seja máximo, ou seja, igual a  $N$ , temos um estado perfeito de dispersão no sistema, isto é, partículas de mesmo tamanho dispersas em um sol, de forma análoga ao que ocorre em colóides. Nota-se que, para valores intermediários do número de componentes, há uma ambiguidade para a interpretação do tipo de estado (gel ou sol) gerado pelo sistema. Isto pode ser resolvido, definindo um parâmetro de ordem que exiba possíveis singularidades onde ocorra uma transição de fase. Este parâmetro de ordem é decorrente da análise da dinâmica de agregação do sistema descrita a seguir.

Seja  $\Delta t$  um intervalo de tempo no sistema onde deseja-se saber se ocorre mudança no número de componentes devido à agregação ou dissociação. O número total de componentes no sistema, depois do intervalo  $\Delta t$ , é igual ao número de componentes que permaneceram inalterados (não sofreram agregação ou dissociação) acrescidos ao número de novos componentes formados. Considera-se igualmente o tempo médio  $\tau$  entre dois eventos de agregação, ou dissociação, sucessivos. A probabilidade média de que seja formado um novo componente em um intervalo  $\Delta t$  é então de  $\Delta t/\tau$ . A quantidade  $r$  de novos componentes que é formada é um evento aleatório. Por-

tanto, é razoável supor que a variável aleatória  $r$  seja regida a partir de uma distribuição discreta de probabilidade  $P_r$ , onde maiores quantidades de componentes devem ser formados com menor probabilidade, isto é,

$$P_{r+1} < P_r . \quad (3.5)$$

A probabilidade de serem formados  $r$  novos componentes poderá assumir a forma analítica

$$P_r \sim \left( \frac{1}{v} \right)^r , \quad (3.6)$$

onde  $v$  pode ser vista como uma medida de extensão, ou comprimento, da cauda desta distribuição. De acordo com a formulação dada para este problema, é possível chegar na equação que rege a dinâmica de formação de componentes no sistema, descrita pela equação diferencial<sup>4</sup>:

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} \left[ n(t) - \frac{v}{v-1} \right] . \quad (3.7)$$

Esta é uma equação diferencial de primeira ordem, cuja solução geral para um número inicial  $n_0$  de componentes é igual a:

$$n(t) = \frac{v}{v-1} + \left( n_0 - \frac{v}{v-1} \right) e^{-t/\tau} . \quad (3.8)$$

Neste caso, a medida de interesse é o número de componentes  $n_\infty$  após um longo período de reação. Da equação 3.8, o número de componentes para processo  $n_\infty$  relaciona-se com a medida de extensão da cauda  $v$  através da expressão

$$v = \frac{n_\infty}{n_\infty - 1} . \quad (3.9)$$

A equação 3.9 define um parâmetro de ordem no sistema. Para um caso de agregação total, o sistema produzirá um único componente final. Neste caso, o valor de  $v$  divergirá e, no limite assintótico de  $v$ , a probabilidade  $P_r$  de o sistema produzir  $r$  novos componentes (no equilíbrio) será nula. Isto é coerente com a situação física do problema, uma vez que apenas um componente existirá no sistema, sendo impossível surgir algum novo componente. Por outro lado, para o caso de um sistema em dispersão, o número final de componentes deverá ser igual ou próximo ao tamanho do sistema  $N$ . Para um sistema suficientemente grande ( $N \gg 1$ ), o valor de  $v$  tenderá, então, para 1. No limite assintótico, a equação 3.6 corresponde a uma distribuição uniforme. Neste caso atribui-se uma probabilidade igual para qualquer número

---

<sup>4</sup>Para maiores detalhes, ver o apêndice A para a derivação matemática desta expressão.

de componentes surgir. Para o caso onde há um número menor que  $N$  componentes no sistema, o parâmetro de ordem assume um valor superior a 1, o que quer dizer que a probabilidade de formação de  $r$  novos componentes possui uma característica de cauda extensa onde a condição  $P_{r+1} < P_r$  é verificada. Conforme é possível observar, os valores do parâmetro de ordem  $v$ , revelam duas fases diferentes no sistema em relação ao nível de agregação ocorrida: uma fase gel ( $v$  diverge e estados apresentam gelificação total), e uma fase sol ( $v$  possui valores positivos e maiores que um, com estados em dispersão e diferentes tamanhos de componentes).

Para encontrar o número de componentes  $n_\infty$  restantes, um algoritmo simples pode ser formulado em termos da localização sistemática de todos os componentes desconectados da rede. Pode-se prosseguir da seguinte maneira: um vértice inicial é escolhido e tem seu componente detectado (usando algoritmo BFS descrito no apêndice B). Caso o tamanho do componente detectado seja igual à  $N$ , o número de componentes  $n_\infty$  é igual a 1 e o processo termina. Caso contrário, os vértices pertencentes ao componente devem ser armazenados. (Isto normalmente é feito usando um vetor para marcação dos vértices já localizados. Nestes casos, é útil fazer uso de variáveis ‘booleanas’ que aceitam apenas dois valores: ‘verdadeiro’ e ‘falso’. Assim, por exemplo, caso o vértice 3 tenha sido detectado como parte do componente, basta colocar o valor do terceiro elemento do vetor como ‘verdadeiro’ e deixar os demais como ‘falso’.) O valor do número de componentes é então acumulado e este processo se repete novamente até que todos os vértices tenham sido detectados. Uma vez encontrado o valor de  $n_\infty$ , pode-se determinar o valor do parâmetro de ordem  $v$ . O número de componentes pode ser normalizado com o tamanho do sistema de acordo com a expressão:

$$n = \frac{n_\infty}{N} . \quad (3.10)$$

O quadro 3 apresenta um pseudo-código para encontrar o número de componentes restantes. (Este parte do pressuposto de que o vetor ou *array* usado

para marcação de vértices é inicializado com todos elementos em ‘falso’.)

Quadro 3: Rotina para contagem das frequências de tamanhos dos componentes.

**Algoritmo para determinar número de componentes**

1. Fazer  $k \leftarrow 0$  e  $TAM \leftarrow 0$ .
2. Procurar componente associado ao vértice  $k$ . Armazenar todos os vértices no array CLUST.
3. Fazer  $TAM \leftarrow TAM + \text{tamanho do componente encontrado}$ . Fazer  $i \leftarrow 0$ .
5. Fazer  $MARCA[CLUST[i]] \leftarrow \text{TRUE}$ .
6.  $i = \text{tamanho do componente} - 1$ ?  
     SIM. Fazer  $j \leftarrow 0$ .  
     NÃO. Fazer  $i \leftarrow i + 1$  e voltar para passo 5.
7.  $MARCA[j] \leftarrow \text{FALSE}$ ?  
     SIM. Fazer  $k \leftarrow j$ .  
     NÃO.  $j = \text{número de partículas} - 1$ ?  
         SIM. Ir para passo 8.  
         NÃO. Fazer  $j \leftarrow j + 1$  e voltar para passo 7.
8.  $TAM = \text{número de partículas} - 1$ ?  
     SIM. Fim do processo.  
     NÃO. Voltar ao passo 2.

### 3.4.2 Número de passos aleatórios percorridos na rede

Este parâmetro de ordem servirá para analisar possíveis mudanças na organização (topologia) da rede do maior componente do sistema (gel crescido). Define-se o número de passos percorridos, como o número médio de arestas percorridas aleatoriamente por um caminhante na rede até o retorno à algum vértice já visitado. Uma única condição é imposta para o caminhante: este não pode retornar ao último vértice visitado anteriormente, ou seja, só pode andar “para frente”<sup>5</sup>. O parâmetro de ordem  $\theta$  pode então ser expresso, na forma normalizada através de,

$$\theta = \frac{\langle I_{passos} \rangle}{\langle S_{max} \rangle}, \quad (3.11)$$

onde, fator de normalização usado é o valor médio de tamanho de redes utilizadas para um conjunto de amostras. É possível observar que esta medida pode assumir valores entre zero e um<sup>6</sup>. Para valores muito pequenos,

<sup>5</sup>O caminhante neste caso possui uma característica de “memória curta”.

<sup>6</sup>Para um caso geral em redes, esta estimativa é subestimada. Isto pode ser visto pelo fato de que uma rede pode possuir um número de arestas  $m$  maior que o número de vértices  $n$ . Nesta

o parâmetro de ordem indica que, em média, um número reduzido de passos são suficientes para reencontrar algum vértice já percorrido. Isto confere um efeito de localização para a rede, com a existência de caminhos fechados de pequena extensão, o que é típico de uma rede aleatória. Uma situação oposta ocorre para valores de  $\theta$  próximos de um, onde um grande número de vértices são percorridos até algum sítio ser visitado novamente. Pode-se especular, neste caso, que isto se deve a ramificações que, quando percorridas dão origem a novas ramificações, de forma que, a distância (número de passos) a ser percorrida até o retorno à um nó já visitado, tenderia a aumentar. Desta forma, esta medida daria uma indicação da característica de auto-similaridade da rede. No entanto, uma característica de auto-similaridade não necessariamente implica em uma rede com geometria fractal (uma rede regular é auto-similar devido a sua simetria de translação, porém a sua estrutura geométrica carece de revelar maiores detalhes quando se analisa partes da rede com o todo). O quadro 4 mostra uma rotina para encontrar o valor da medida  $\theta$  para um determinado estado do sistema. É necessário usar um número fixo de caminhantes, ou seja, um número constante de amostras para obter o número médio de passos.

Quadro 4: Rotina para determinar o número de passos aleatórios percorridos na rede.

**Algoritmo para o número de passos aleatórios percorridos**

1. Localizar maior componente do sistema.
2. Fazer  $N\_AMOS \leftarrow$  número de amostras desejado,  $CONT \leftarrow 0$  e  $Npassos \leftarrow 0$ .
3. Escolher aleatoriamente um vértice da rede.
4. Detectar o número  $v$  de vizinhos.
5. Escolher aleatoriamente um dos  $v-1$  vizinhos (descartando o último visitado).
6. Novo vértice já foi percorrido antes?
  - SIM. Fazer  $CONT \leftarrow CONT + 1$ .
  - NÃO. Incrementar contagem  $Npassos \leftarrow Npassos + 1$  e ir para passo 5.
7.  $CONT = N\_AMOS$ ?
  - SIM. Ir para próximo passo.
  - NÃO. Voltar para passo 3.
8. Fazer  $Npassos \leftarrow Npassos / N\_AMOS$ .

---

situação, caso  $m \gg n$ , pode haver um caminho cujo número de passos percorrido será maior que o tamanho da rede.

### 3.5 DESCRITORES DA TOPOLOGIA DE REDES FORMADAS

#### 3.5.1 Tamanho do maior componente

A medida do tamanho de maior componente  $S_{max}$  (adim.) é importante, pois é utilizada como fator de normalização para os demais descritores que serão usados para analisar a estrutura do gel formado. Para encontrar o tamanho do maior componente, pode-se incluir, na rotina que retorna o número de componentes, um teste de comparação para guardar sempre o valor do último maior tamanho de componente detectado. (Com o algoritmo BFS sendo usado para a localização de componentes. Ver apêndice B.) Esta medida, normalizada com o número de partículas do sistema, expressa o grau de agregação atingido pelo sistema. Valores próximos de 1, indicam então condições favoráveis para o sistema gelificar. Para um caso oposto, valores próximos de zero sugerem que o sistema se encontra em estados de dispersão.

$$s = S_{max}/N \quad (3.12)$$

#### 3.5.2 Número de coordenação médio

O número de coordenação  $c$ , para uma partícula do sistema, é definido como o número de vizinhos agregados à esta partícula. Portanto, o número de coordenação médio é equivalente ao valor médio da distribuição de grau da rede. Como rede, pode ser considerada tanto a rede que representa o sistema (incluindo possíveis componentes desconectados), como apenas o maior componente (gel crescido). Neste trabalho será usado o número de coordenação médio como o grau médio da rede do maior componente. O descritor é então obtido de forma trivial, através de uma verificação direta da coordenação (grau) para todas as partículas (vértices) do componente, para então ser calculado o seu valor médio. É importante observar ainda, que o número máximo de coordenação permitido no modelo (devido à matriz adotada) é igual a 6.

#### 3.5.3 Distância média na rede

A distância média na rede representa a distância típica entre dois vértices quaisquer. Portanto, para esta medida ser determinada é necessário encontrar as distâncias  $d_{ij}$  entre todos os pares de vértices  $i$  e  $j$  possíveis da



rede. Considerando a rede que representa o componente de maior tamanho do sistema, o algoritmo BFS (descrito no apêndice B) pode ser usado para encontrar os menores caminhos entre um dado vértice  $s$  e todos os demais vértices da rede. De forma que, para encontrar o valor médio da distância na rede, basta aplicar sistematicamente a rotina BFS para cada vértice da rede, e armazenar cada valor de distância encontrado em uma entrada de uma “matriz de distâncias”. No entanto, este não é um procedimento muito eficiente, pois alguns valores de distância acabam sendo considerados de forma repetida. Um procedimento mais rápido envolve percorrer exatamente o número total de pares distintos<sup>7</sup>, armazenando esta quantidade de distâncias. O valor da distância média  $\bar{d}$  pode ser então calculado para este conjunto de distâncias. A normalização deste descritor é feita usando uma distância  $d_{reg}$  relativo à uma rede regular (em anel) equivalente, ou seja, que possui número de vértices igual a  $S_{max}$ , e com grau da rede igual ao número de coordenação médio<sup>8</sup>. Isto é expresso pela seguinte equação:

$$l = \bar{d}/d_{reg} . \quad (3.13)$$

Neste caso, distâncias de redes regulares equivalente tendem a ser grandes, comparadas com redes aleatórias de mesmo número de vértices e grau médio (WATTS; STROGATZ, 1998), o que limita o valor desta medida entre 0 e 1.

### 3.5.4 Distribuição de grau da rede

Neste caso deseja-se obter o modelo de distribuição de grau mais adequado para a rede. Dois casos serão analisados no sistema: a rede formada por todas as partículas, e a rede relativa apenas ao maior componente. Tipicamente são considerados dois grandes modelos de rede: redes aleatórias e redes invariantes em escala (*scale-free*). A diferença entre estes reside no formato da distribuição do grau da rede. Uma rede aleatória, também conhecida como Erdős-Renyi, tem sua distribuição de grau obedecendo a uma distribuição de Poisson do tipo

$$f_{k,\lambda} = \frac{\lambda^k e^{-\lambda}}{k!} \quad (3.14)$$

<sup>7</sup>O número exato de pares distintos para uma rede com  $N$  vértices é dado por,  $\binom{N}{2} = \frac{N!}{(N-2)!2!}$

<sup>8</sup>Como o valor de grau médio pode não ser um inteiro, adota-se o menor inteiro mais próximo do valor médio de grau.

onde  $k$ , é o grau da rede. Alternativamente, considera-se uma rede com distribuição de grau do tipo binomial. Neste caso esta é expressa por,

$$f_{k,p} = \binom{6}{k} p^k (1-p)^{6-k} \quad (3.15)$$

onde, novamente,  $k$  é o grau da rede. Em ambas as equações 3.14 e 3.15, os parâmetros  $\lambda$  e  $p$  são características que definem o formato da distribuição e devem ser determinados a partir de dados amostrados<sup>9</sup>. Ainda na distribuição binomial, o valor 6, é referente ao grau máximo que a rede pode comportar devido às restrições impostas pelo modelo.

Para uma rede do tipo *scale-free*, a sua distribuição (discreta) obedece à uma distribuição de Zipf, que é uma lei de potência da forma

$$f_{k,\alpha} = \frac{k^{-\alpha}}{H_6(\alpha)}. \quad (3.16)$$

Na expressão anterior,  $H_6(\alpha)$  é o sexto número Harmônico generalizado e aparece devido à condição de normalização da distribuição de probabilidade  $f_{k,\alpha}$ <sup>10</sup>. Assim como nos casos anteriores, o parâmetro  $\alpha$  é um parâmetro que servirá de ajuste para a distribuição. O método para ajuste de cada um destes modelos consiste em trabalhar apenas com uma distribuição de grau que deve ser obtida acumulando-se amostras de diferentes corridas do programa (cada amostra é referente um estado na condição do equilíbrio do sistema). Uma técnica de *bootstrapping* é então utilizada. (Realiza-se, a partir da distribuição resultante obtida, uma “reamostragem” escolhendo aleatoriamente valores da distribuição original e construindo assim várias amostras de mesmo tamanho.) Isto permite determinar, com menor erro, descritores para ajuste de modelos do tipo lei de potência uma vez que, a medida que o valor de  $k$  cresce, o erro da amostra pode interferir no ajuste (CLAUSET; SHALIZI; NEWMAN, 2009). O procedimento para determinar os parâmetros de ajuste e o critério para determinar a distribuição mais adequada, é descrito a seguir. Seja a distribuição de grau obtida pelo processo de Monte Carlo, esta amostra

<sup>9</sup>Apesar de ser usado a mesma letra, não confundir o parâmetro  $p$  da distribuição binomial com a probabilidade de dissociação que faz parte do processo de crescimento de gel.

<sup>10</sup>Seja uma função distribuição de probabilidade da forma,  $f_k = Ck^{-\alpha}$ , a constante  $C$  é determinada pela condição de normalização  $\sum_{k=1}^{\infty} Ck^{-\alpha} = 1$ . Como o valor máximo de número de vizinhos próximos (grau) é igual a seis, o valor da constante é dado por:

$$C = \frac{1}{\sum_{k=1}^6 k^{-\alpha}},$$

onde o termo no denominador  $1 + \frac{1}{2^\alpha} + \dots + \frac{1}{6^\alpha}$  é também conhecido como o sexto número harmônico generalizado  $H_{6,\alpha}$ .

é composta pelos graus obtidos  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , onde  $x_i \leq 6$ . O parâmetro  $\lambda$  de Poisson é obtido através de,

$$\hat{\lambda} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \langle x \rangle . \quad (3.17)$$

Para encontrar o valor de  $\alpha$ , a seguinte equação não-linear deve ser resolvida

$$\sum_{i=1}^6 (\langle \log x \rangle - \log(i)) i^{-\alpha} = 0 \quad (3.18)$$

onde,  $\langle \log x \rangle$  é igual a  $\frac{1}{n} \sum \log(x_i)$ . Finalmente, o parâmetro  $p$  da distribuição binomial é dado por:

$$\hat{p} = \frac{\langle x \rangle}{6} , \quad (3.19)$$

onde  $\langle x \rangle$  é a média aritmética de  $x_i$ . Estas expressões são estimadores paramétricos derivados a partir da técnica do estimador de máxima verossimilhança (ver apêndice C para a derivação completa das expressões dos estimadores). O modelo de rede mais adequado, dado os parâmetros de ajuste encontrados, pode ser determinado através do teste estatístico de Kolmogorov-Smirnov. Este mede uma “distância” entre os dados empíricos e uma distribuição teórica. O valor do teste de Kolmogorov-Smirnov é dado por:

$$D = \sup \{ |F_e(x) - F_t(x)| \} \quad (3.20)$$

onde  $F_e$  e  $F_t$  são as distribuições acumuladas empíricas, e a de teste (teórica obtida do ajuste), respectivamente. Calcula-se assim, a qualidade de ajuste para os modelos 3.14, 3.15 e 3.16 obtendo  $D_{Poisson}$ ,  $D_{Binomial}$  e  $D_{Zipf}$ . Ao menor resultado de teste (distância) obtido, é associado a melhor aderência entre dados empíricos e o modelo ajustado.

## 3.6 DESCRITORES DA MORFOLOGIA DOS AEROGÉIS FORMADOS

### 3.6.1 Porosidade

A porosidade é definida como o volume não-ocupado relativo ao volume total da caixa de simulação que contém a estrutura final do aerogel (representada pelo maior componente do sistema). A caixa de simulação não será necessariamente um cubo (como definido para a densidade inicial  $\phi_i$ ). Esta é definida como a caixa com menor tamanho de arestas de forma a con-

ter a estrutura do cluster de partículas (aerogel). Nestas condições, o volume relativo de ocupação total de partículas  $v_{ocupa}$  dentro da caixa é uma medida adimensional e expressa por:

$$v_{ocupa} = \frac{4\pi r^3 S_{max}}{3V_{caixa}}, \quad (3.21)$$

onde o volume da caixa é dada por  $V_{caixa} = L_x L_y L_z$ . (Assume-se que o tamanho de todas as partículas é igual com raio correspondente a metade da distância entre dois pontos da matriz, ou seja, igual a 0,5 u.a.) A porosidade para a estrutura será dada então por

$$v_{livre} = 1 - v_{ocupa}. \quad (3.22)$$

### 3.6.2 Área superficial

A área superficial medida aqui é igual a área total ocupada pela maior estrutura do cluster de partículas do sistema, expresso pela relação (em u.a.):

$$A = 4\pi r^2 S_{max}. \quad (3.23)$$

Esta expressão pode ser normalizada através da área total ocupada pelo número máximo de partículas  $N$ :

$$a = \frac{A}{4\pi r^2 N}. \quad (3.24)$$

É fácil verificar, no entanto, que a expressão adimensional 3.24 é calculada da mesma forma que a equação 3.12, referente ao tamanho normalizado do maior componente. Neste caso a medida da área superficial se reduz ao valor do tamanho do maior componente  $S_{max}$  devido às considerações do modelo (esferas rígidas e matriz de pontos adotada para posicionamento das partículas).

### 3.6.3 Razão área-volume

A razão área-volume, ou simplesmente razão área-volume, do modelo apresentado, pode ser calculada através da seguinte relação (medida em unidades arbitrárias),

$$A/V = \frac{4\pi r^2 S_{max}}{V_{caixa}} \quad (3.25)$$

Esta medida transmite a ideia da relação entre forma e tamanho para um dado objeto<sup>11</sup>. Do ponto de vista químico e de processamento de materiais, objetos com maior razão área-volume oferecem a possibilidade de ocorrer um número maior de reações entre elementos, elevando assim as taxas de reação. Esta é uma característica explorada quando são empregadas nanopartículas, onde sua área disponível é amplamente maior comparada ao seu tamanho (ou volume). Para materiais derivados de um processo sol-gel, portanto, espera-se que a relação área-volume seja a maior possível. É importante observar ainda, que a equação 3.25 pode ainda ser vista como uma medida de densidade relativa da estrutura, uma vez que esta é proporcional ao número de partículas dentro da caixa de simulação que contém a estrutura do aerogel.

### 3.6.4 Tamanho médio e desvio padrão de poro

Para encontrar o tamanho médio de poro, define-se inicialmente o conceito de tamanho de poro. Dada uma estrutura porosa, o tamanho de poro para um dado ponto  $P$  no espaço, corresponde ao valor do raio da maior esfera que contém o ponto  $P$  sem se sobrepor a alguma parte da estrutura (BHATTACHARYA; GUBBINS, 2006). Este conceito implica também na natureza distribuída para a medida de tamanho de poro  $R$ . Desta forma, é necessário um método que utilize alguma técnica de amostragem espacial para determinar a grandeza  $R$ , determinando assim, a distribuição de tamanho de poros. Neste trabalho será utilizado um algoritmo semelhante ao proposto por Bhattacharya e Gubbins (2006) que permite obter de forma eficiente esta distribuição considerando a localização espacial de cada partícula no sistema. Este algoritmo será referido como algoritmo PSD (*pore size distribution*).

O algoritmo PSD consiste em três partes fundamentais: (i) realizar uma amostragem aleatória sobre o espaço e obter um ponto de amostra  $P_a$ ; (ii) resolver o problema de otimização não-linear com restrições que determina o valor do tamanho de poro para o ponto amostrado; (iii) atualizar o histograma cumulativo da distribuição de tamanho de poros. Outra característica importante para o algoritmo PSD é a escolha de uma resolução para o método. A resolução do método é definida como o número de pontos usados para representar uma unidade de tamanho do poro (neste caso em unidades arbitrárias).

---

<sup>11</sup>Tipicamente a razão área-volume é um conceito que ajuda a entender, do ponto de vista evolucionário, como muitos organismos não podem apresentar um tamanho diferente do atual. Isto, entre outras razões, se deve ao fato da sua razão área-volume atual ser máxima, enquanto que se aumentado seu tamanho esta passaria a diminuir (escalonando um dado objeto o seu volume aumenta mais rápido que sua área superficial). Isto é um fator crítico, uma vez que área superficial está ligada a transferências de calor.

Nesta situação, a resolução é igual ao inverso da precisão do método<sup>12</sup>. Para este trabalho considera-se um valor de precisão igual a 0,25 uma vez que não foram notadas diferenças significativas para maiores precisões (onde o tempo computacional gasto seria maior). Para obter um ponto de amostra  $P_a$  em (i), a amostragem deve ser realizada dentro do volume da caixa de simulação. Adicionalmente, o ponto não deve se encontrar contido dentro de nenhuma esfera (partícula) da estrutura. A formulação para o problema de otimização em (ii) é apresentada no Apêndice D. Convém mencionar também que o pacote numérico SOLVOPT<sup>13</sup> (KAPPEL; KUNTSEVICH, 2000) para C++ foi utilizado neste passo, uma vez que este contém uma rotina pronta para resolver problemas de otimização não-linear. Dado o valor de raio ótimo calculado  $R_{poro}$  (tamanho de poro para o ponto amostrado), as frequências cumulativas para  $H_{acum}$  devem ser acrescidas de uma unidade para os valores de tamanho (dentro da resolução) de 0 até o valor  $R_{poro}$  encontrado. Procedendo desta forma para diversos pontos amostrados  $P_a$ , o histograma cumulativo poderá ser sempre atualizado, e sua frequência relativa representará a probabilidade de um tamanho de poro maior ou igual a  $R_{poro}$  ser encontrado na estrutura. A vantagem deste procedimento está no passo (iii), onde um determinado número fixo de amostras  $n_{psd}$  podem ter as suas frequências facilmente acumuladas refinando assim o formato do histograma  $H_{acum}$ . A distribuição de tamanho de poros se relaciona com a sua distribuição acumulada através da expressão:

$$h(R) = -\frac{dH}{dR} \quad (3.26)$$

pois, a distribuição do tamanho de poros é representada por uma função de densidade de probabilidade (o tamanho de poro sendo uma variável aleatória contínua). Para garantir sempre um mesmo erro ao calcular a distribuição de poros  $h$  para diferentes estados do sistema, um critério de convergência deve ser adicionado. Neste caso, o processo de amostragem deve ser realizado até que o erro entre duas distribuições sucessivas sejam menor que uma dada tolerância. O erro entre duas distribuições pode ser formulado em termos da norma euclidiana:

$$e_{relativo} = \frac{\|P_{novo} - P_{anterior}\|}{\|P_{novo}\|} < TOL, \quad (3.27)$$

onde o valor de erro relativo  $e_{relativo}$  assumido é no máximo igual 1%. O

<sup>12</sup>Por exemplo, caso deseja-se medir até 0,01 u.a. para o raio que caracteriza o tamanho de poro, serão necessários usar 100 pontos por unidades de u.a. para garantir a precisão da medida. Desta forma, a representação da distribuição de tamanho de poros é somente possível para um conjunto de intervalos discretos.

<sup>13</sup>Disponível em <http://www.uni-graz.at/imawww/kuntsevich/solvopt/>.

valor do número de amostras  $n_{psd}$  foi fixo para 10 amostras. Uma vez encontrado a distribuição  $h$  de tamanho de poros, é possível encontrar o tamanho médio  $\bar{R}$  de poro, e desvio padrão  $\sigma_R$  do tamanho de poro (ambos em unidades arbitrárias). Pode-se normalizar estas medidas com um valor de raio equivalente  $r_{eq}$ . O valor deste raio corresponde ao raio da esfera cujo volume é igual ao volume não-ocupado dentro da caixa de simulação, isto é,

$$r_{eq} = \left( \frac{3V_{livre}}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (3.28)$$

onde, o volume livre<sup>14</sup> é dado (em u.a) por

$$V_{livre} = V_{caixa} - \frac{4\pi r^3 S_{max}}{3} . \quad (3.29)$$

Assim, as medidas de tamanho médio e desvio padrão na forma normalizada são expressas por (em u.a.):

$$r = \bar{R}/r_{eq} \quad (3.30)$$

e

$$\sigma_r = \sigma_R/r_{eq}. \quad (3.31)$$

O quadro 5 descreve o algoritmo PSD para um único estado do sistema. e deve ser aplicado após o término do algoritmo METROPOLIS-CCA (equilíbrio do sistema) e a localização do maior componente.

---

<sup>14</sup>Fazer distinção entre o volume livre dado pela expressão 3.22 e a expressão dada por 3.29. No primeiro caso esta medida é expressa adimensionalmente, enquanto que no segundo caso, ela não está normalizada (é assumida uma unidade arbitrária). De fato, a relação entre ambas é dada por  $v_{livre} = V_{livre}/V_{caixa}$ .

Quadro 5: Algoritmo PSD.

**Algoritmo PSD**

1. Fazer:  $N_s \leftarrow$  número de amostras desejado;  $RES \leftarrow$  resolução;  $TOL \leftarrow$  tolerância;  $ITER\_MAX \leftarrow$  número máximo de iterações.
2. Encontrar arestas da caixa  $L_x$ ,  $L_y$  e  $L_z$  e fazer  $L\_max \leftarrow$  maior comprimento de aresta.
3. Inicializar arrays de zeros  $H$ ,  $h\_new$ ,  $h\_old$  de tamanho igual a  $L\_max * RES$ . Fazer  $ITER \leftarrow 0$ .
4. Fazer  $CONT \leftarrow 0$ ,  $ERR \leftarrow 0$ .
5. Escolher um ponto  $P$  de aleatoriamente no espaço.
6. Ponto  $P$  se encontra dentro de uma partícula?  
     SIM. Voltar a partir de passo 5.  
     NÃO. Seguir para passo 7.
7. Calcular valor do raio ótimo  $R$ .
8. Fazer  $H[k] \leftarrow H[k] + 1$ , para valores de  $k$  de 0 até  $R * RES$ . Fazer  $CONT = CONT + 1$ .
9.  $CONT = N_s$ ?  
     SIM. Ir para o próximo passo.  
     NÃO. Voltar para o passo 5.
10. Fazer  $h\_new[0] \leftarrow H[1] - H[0]$ . Para valor de  $k$  igual à 2 até  $L\_max * RES$ , fazer  $h\_new[k] \leftarrow (H[k+1] - H[k-1]) / 2$ .
11. Calcular o erro relativo  $ERR$  entre  $h\_new$  e  $h\_old$ . Fazer  $ITER \leftarrow ITER + 1$ .
12.  $ERR_i TOL$ ?  
     SIM.  $ITER = ITER\_MAX$ ?  
         SIM. Não convergiu. Abortar processo.  
         NÃO. Fazer array  $h\_old[k] \leftarrow h\_new[k]$  para todo  $k$ . Voltar ao passo 4.  
     NÃO. Finalizar processo.

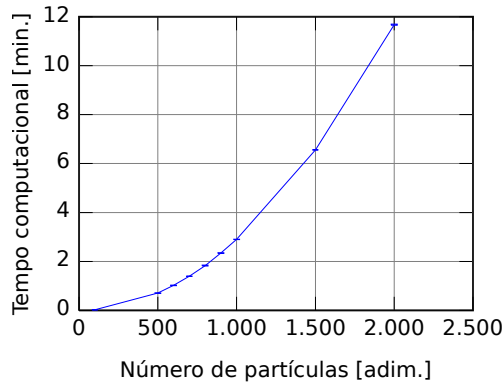


## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 COMPLEXIDADE COMPUTACIONAL DO ALGORITMO

A figura 5 apresenta o tempo computacional gasto para uma corrida com  $N_{term} = 15.000$  passos de termalização do algoritmo METROPOLIS-CCA. O tempo é referente a um único estado do sistema. Cada ponto foi obtido usando a seguinte configuração de parâmetros:  $\phi_i = 0,1$ ,  $p = 0,5$  e  $T = 1$  (concentração inicial, probabilidade de dissociação e temperatura, respectivamente). Esta escolha de parâmetros garante sempre estados onde ocorre formação de rede para o aerogel. É possível ver que o tempo cresce rapidamente acima de 1.000 partículas, o que torna proibitiva uma simulação para uma centena de estados diferentes do mesmo sistema. Por esta razão, foi escolhido como tamanho do sistema para todas as análises (descritas nas seções seguintes deste capítulo), o valor de  $N = 500$ .

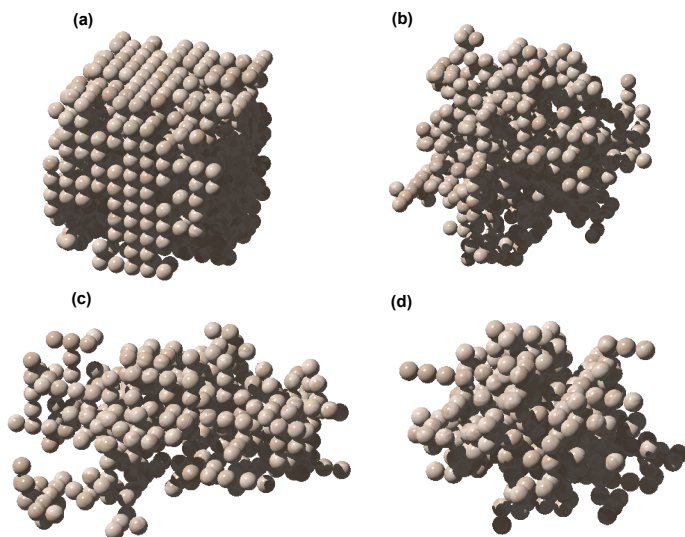
Figura 5 – Tempo computacional gasto pelo algoritmo METROPOLIS-CCA em função do número de partículas do sistema para um único estado sistema. O estado escolhido é dado pelos parâmetros:  $\phi_i = 0,1$ ,  $p = 0,5$  e  $T = 1$ . Foram utilizadas 3 amostras para obter um valor médio para o tempo (as barras de erros mostram desvios padrões muito pequenos para a quantidade de amostras escolhidas).



## 4.2 ESTRUTURAS DE AEROGÉIS OBTIDAS

A figura 6 apresenta diferentes estruturas de aerogéis obtidas a partir do algoritmo METROPOLIS-CCA. Foi utilizado o programa POV-Ray<sup>1</sup>, que é um *software* livre de renderização de objetos, para representar o conjunto de partículas agregadas ao maior cluster (componente) do sistema. Isto foi realizado a partir da informação das coordenadas finais de cada partícula fornecido pelo algoritmo METROPOLIS-CCA. Os descritores apresentados no capítulo anterior foram utilizados para analisar uma variedade de estados como os que são apresentados pela figura 6. A próxima seção apresenta os resultados obtidos desta análise.

Figura 6 – Representação da estrutura de aerogel resultante do processo de crescimento da rede a partir  $N = 1.000$  partículas inorgânicas. Diferentes estados típicos são apresentados: a)  $\phi_i = 0,7$ ,  $p = 0,5$ ,  $T = 1$ ; b)  $\phi_i = 0,1$ ,  $p = 0,5$ ,  $T = 10$ ; c)  $\phi_i = 0,05$ ,  $p = 0,95$ ,  $T = 5$ ; d)  $\phi_i = 0,1$ ,  $p = 0,95$ ,  $T = 10$ . (Em alguns casos o processo de agregação não resultou em um único componente. Neste caso é apresentado apenas o maior cluster.)



---

<sup>1</sup>The Persistence of Vision Raytracer - disponível para download no site: <http://www.povray.org/download/>.

### 4.3 PARÂMETROS DE ORDEM E DESCRITORES DA TOPOLOGIA

De acordo com a análise da dinâmica de formação de componentes através de um processo de agregação, foi possível obter um critério (função) para identificação de dois estados no sistema. Um parâmetro de ordem foi então formulado, dado pela equação 3.9. Esta função indica duas fases distintas no sistema. Para valores de  $v$ , idealmente tendendo a infinito (ou  $v$  grande), o sistema se encontra em um estado gelificado total (fase gel); houve tempo e condições para o sistema agregar todos os componentes iniciais em um único componente. Valores baixos para o parâmetro (e maiores que um), sugerem em contrapartida, que existe uma resistência do sistema para a agregação. Neste caso, o sistema se apresentará em um estado de suspensão/dispersão (fase sol).

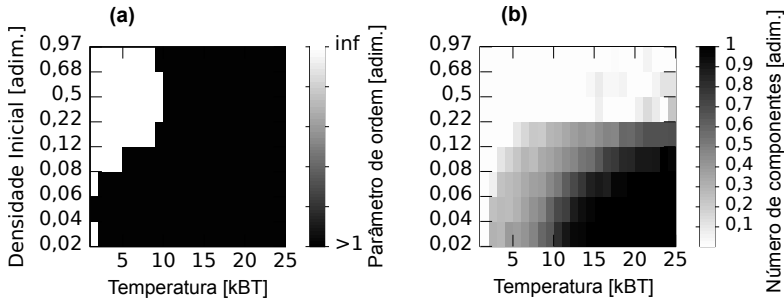
A figura 7 apresenta dois mapas com o parâmetro de ordem  $v$  (seção *a* da figura) e o número de componentes restantes do sistema (seção *b* da figura). Estas medidas são analisadas em função da temperatura de equilíbrio do sistema e densidade inicial, ou seja, representam diferentes estados do sistema. O mapa é, então, uma aproximação para o diagrama de fase deste sistema.

Analisando o mapa para a medida de  $v$ , é possível ver que este apresenta duas regiões distintas. A região do mapa de cor branca representa a divergência do parâmetro de ordem, ou seja, ocorreu gelificação total da estrutura. O sistema permitiu a agregação de todas as partículas em um único componente, o que caracteriza uma fase gel. Por outro lado, a região onde a cor é escura, corresponde a estados onde o sistema apresenta uma distribuição de tamanho de componentes devido à agregação parcial das estruturas. O valor para  $v$ , neste caso, é superior a 1 e o sistema tem estados dispersos (onde os componentes possuem variabilidade de tamanho). Para um caso extremo,  $N$  partículas permanecerão de forma dispersa no sistema, de maneira análoga ao que ocorre em colóides<sup>2</sup>. O conjunto de estados em dispersão representa então, uma fase sol no sistema, pois devido à condições de controle do processo (temperatura, concentração inicial, taxa de dissociação) a formação de um estado agregado único (gelificação) é impedido. Porém, mudadas essas condições, o diagrama de fase mostra que o sistema passa a exibir uma forma diferente de se organizar, com a agregação ocorrendo de forma espontânea e a formação de estados gelificados.

---

<sup>2</sup>De fato, esta seria uma “dispersão ideal”, pois todos os elementos dispersos teriam exatamente o mesmo tamanho e forma.

Figura 7 – a) Parâmetro de ordem  $v$ . b) Número de componentes  $n_\infty/N$ . Ambas as medidas representam diferentes estados do sistema para uma probabilidade de dissociação de 0,5.



A figura 7-b apresenta o mapa com os valores normalizados para o número de componentes finais do sistema. É possível ver, que, para altas concentrações iniciais, o sistema é extremamente favorável a agregação entre componentes. Isto é esperado, uma vez que, partículas localizadas próximas uma das outras maximizam a ocorrência destas agregarem entre si. Neste caso, para pequenos intervalos de tempo, vários eventos de agregação tendem a ocorrer. Isto produz uma gelificação rápida no sistema onde diferentes estruturas são equiprováveis<sup>3</sup>. Por outro lado, baixas densidades indicam que, à medida que a temperatura é aumentada, o sistema começa a apresentar dificuldade em gelificar. Nesse caso, espera-se uma transição de fase sol-gel para baixas concentrações iniciais de partículas de sol.

Uma análise mais geral sobre o sistema pode ser obtida estudando o efeito da variação da taxa de dissociação (parâmetro  $p$ ) sobre o diagrama de fase. A figura 8 apresenta este cenário com 4 probabilidades de dissociação diferentes e representa uma variação do modo de agregação de componentes. Para situações onde não há dissociação de partículas ( $p$  igual ou muito próximo de zero) temos uma situação de *diffusion-limited cluster-cluster aggregation* - DLCCA. O sistema é submetido a um mecanismo de agregação, sendo que, a única limitante deste processo é a difusão (direção e velocidade) de cada componente. Para probabilidades maiores que zero ocorre o caso de uma *reaction-limited cluster-cluster aggregation* - RLCCA. Nesta situação, o fator principal que limita o processo de agregação é a taxa de reações<sup>4</sup>. A

<sup>3</sup>Este é um ponto importante, pois significa que para esses estados o sistema apresenta uma característica de formação espontânea de redes aleatórias.

<sup>4</sup>Representado pela quantidade efetiva de partículas que permanecem agregadas a um componente.

justificativa do efeito da probabilidade  $p$  na mudança dos mapas se deve a seguinte observação: o sistema sob efeito de um DLCCA possibilita um processo não reversível de agregação entre componentes. Desta forma, este sempre caminha espontaneamente para estados de baixa energia. Uma analogia, que pode ser feita para este caso, é que o sistema se comporta como se estivesse dentro de um poço potencial de energia infinito<sup>5</sup>. Esta situação pode ser observada na figura 8-a para concentrações iniciais maiores que 0,08, onde o sistema foi agregado em um único componente. Há ainda a concentração inicial que deve ser considerada na análise do processo. O papel da concentração inicial no sistema é de favorecer um determinado perfil energético, ou seja, possibilitando o acesso a diferentes estados no sistema. Isto pode ser entendido com a constatação de que quanto menor o valor de densidade inicial, é mais favorável para o sistema permanecer em estados de maior energia. A temperatura contribui de forma semelhante para a persistência destes estados de dispersão no sistema a partir de uma determinada temperatura crítica  $T_c$ . O que ocorre na realidade é que, no equilíbrio, a temperatura “sintoniza” o sistema para o estado que é mais provável através de excitação térmica.

À medida que o valor de probabilidade de dissociação  $p$  aumenta, uma diminuição do número de estados gelificados (figura 9) é observada. Isto é esperado e de acordo com a análise anterior, uma vez que, no regime RLCCA, há a possibilidade de dissociação de partículas do componente. O efeito disto será uma tendência maior para o sistema em se localizar próximo a estados de maior energia. O valor de temperatura no equilíbrio do sistema será mais uma vez determinante para que o sistema alcance algum estado possível, sendo que, dependendo da taxa de dissociação, a fase gel do sistema será somente alcançada para altos valores de densidade inicial.

---

<sup>5</sup>Na verdade o sistema seria composto por um número discreto de níveis localizados para baixas energias. Porém, semelhantemente ao caso citado, uma quantidade infinita de energia seria necessária para que o sistema acessasse algum estado de maior energia, restringindo assim, o sistema a apenas estados de menor energia.

Figura 8 – Parâmetro de ordem  $v$  para diferentes taxas de dissociação: a)  $p = 0,05$ , b)  $p = 0,25$ , c)  $p = 0,75$ , e d)  $p = 0,95$ .

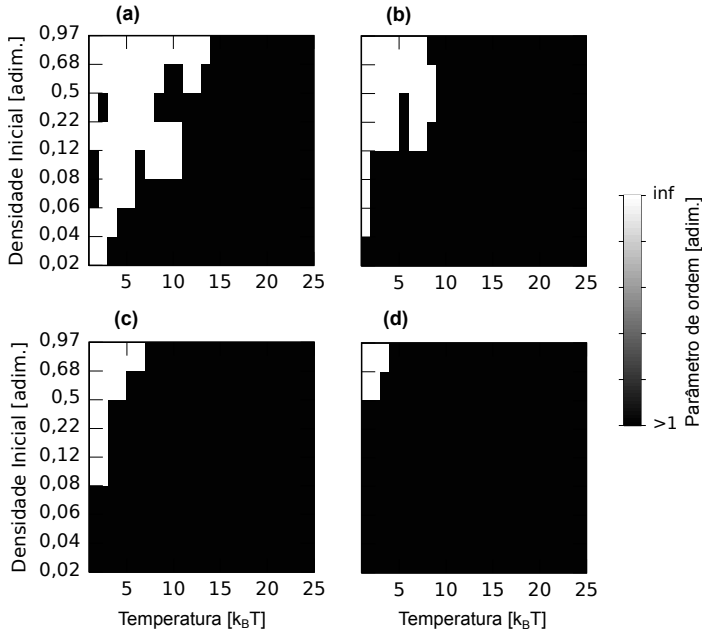
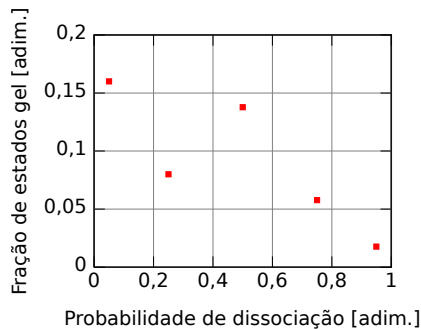


Figura 9 – Fração do número de estados da fase gel no sistema em função da probabilidade de dissociação. A medida que  $p$  cresce, o número de estados gelificados diminui.

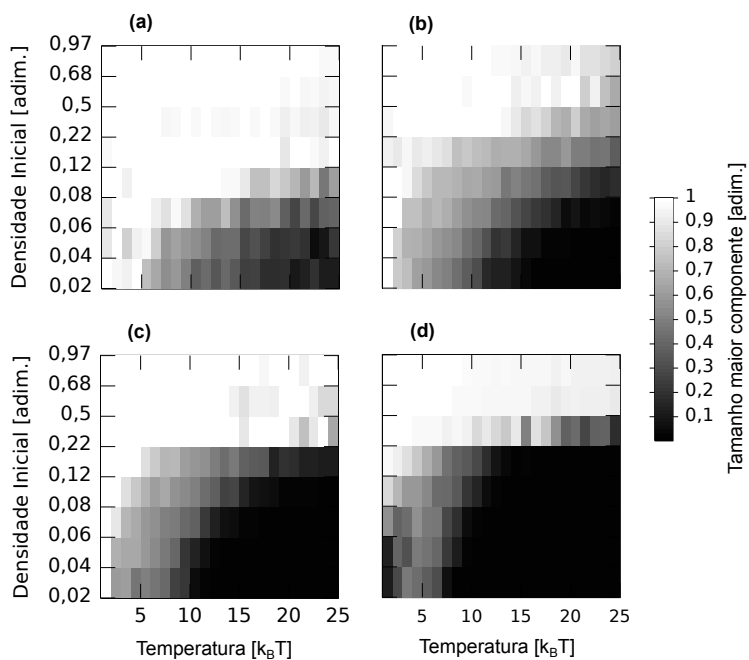


Apesar do parâmetro de ordem  $v$  colocar em evidência duas fases no sistema, é importante ressaltar que alguns estados pertencentes à fase *sol* sofrem um processo de gelificação parcial comparável a estados da fase gel. Isto pode ser verificado, analisando o tamanho do maior componente gerado pelo sistema. A figura 10 apresenta o mesmo cenário anterior (diferentes taxas de dissociação) para medidas normalizadas do tamanho do maior componente. Para o caso de  $p = 0,25$ , por exemplo, fica evidente, comparando com a figura 8, que existem muitos estados com tamanho de rede considerável e caracterizados como pertencente à fase *sol* (para densidades maiores que 0,22). Para todos os fins práticos, torna-se necessário, analisar pelo menos alguma das estruturas que sofreram gelificação parcial. O parâmetro de ordem  $v$ , descrito anteriormente, permite observar apenas dois grandes tipos de estados do sistema (pertencentes as fases *sol* e *gel*) surgem e estão relacionados com condições iniciais e parâmetros do processo. Para investigar em maior detalhe a topologia da rede formada para a fase gel, e eventuais estruturas da fase *sol*, o parâmetro de ordem baseado no número médio de passos aleatórios percorridos na rede deve ser utilizado. Esta medida expressará então, a extensão média de um caminho fechado na rede (dada pela equação na forma normalizada 3.11  $\theta = \frac{\langle l_{passos} \rangle}{\langle S_{max} \rangle}$ ).

A figura 11 apresenta um mapa com os valores para a medida  $\theta$  em função de diferentes temperaturas e concentrações iniciais do sistema. Três regiões podem ser identificadas no mapa. A região I é caracterizada por baixos valores do parâmetro  $\theta$  (valores tipicamente próximos a 0,1). A região II é composta por valores onde a medida se anula no mapa, isto é, não há rede a ser percorrida. O sistema se encontra em um estado de “dispersão ideal”, ou seja, composto por partículas de tamanho uniforme dispersas no sistema. Portanto, esta medida se mostra útil para localizar estes estados específicos dentro da fase *sol*. Um outro padrão (região III) é visível no diagrama de fase, onde o parâmetro de ordem assume valores altos (acima de 0,3). De fato, o crescimento da função  $\theta$  próximo à região III é rápido. Este pode ser descrito como uma lei de potência em torno da vizinhança de um ponto crítico no qual a função diverge. Isto pode ser visto na figura 12-a onde os valores do parâmetro de ordem são ajustados conforme a equação 4.1:

$$\theta \sim |T - T_c|^{-\alpha} . \quad (4.1)$$

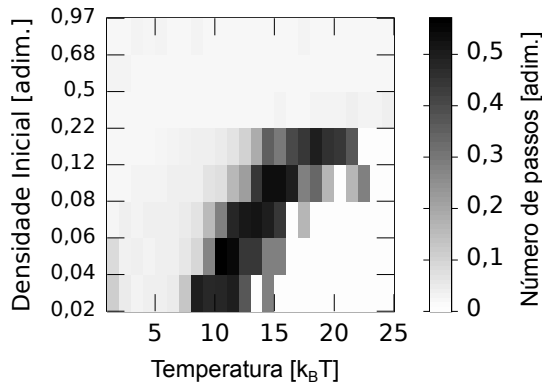
Figura 10 – Tamanho do maior componente para diferentes probabilidades de dissociação: a)  $p = 0,05$ , b)  $p = 0,25$ , c)  $p = 0,75$ , e d)  $p = 0,95$ .





A temperatura crítica  $T_c$  pode ser encontrada usando o seguinte método. Inicialmente considera-se os valores do parâmetro de ordem em função da temperatura em uma forma indexada (vetor). Uma operação de soma acumulada é realizada sobre este vetor de valores<sup>6</sup> (integração). Em seguida, efetua-se uma operação de diferenciação discreta entre cada dois pontos vizinhos. O valor crítico  $T_c$  é o valor máximo após ser feita a diferenciação. O expoente  $\alpha$  pode ser obtido através de um ajuste (via mínimos quadrados) dos dados com a expressão 4.1. Isto foi feito para diferentes concentrações iniciais de partículas de sol (figura 12-b). Neste caso, o efeito da variação da densidade inicial é o de deslocar o ponto crítico para a direita do diagrama de fase. O método descrito para encontrar o valor de temperatura crítica, sugere que esta se comporta de maneira linear com a densidade inicial.

Figura 11 – Número médio de passos aleatórios percorridos  $\theta$  na rede para diferentes estados do sistema e uma taxa de dissociação de 0,95.



A existência de temperaturas críticas no diagrama de fase, indica uma transição entre estados em uma dispersão ideal, e estados com pelo menos uma rede disponível para crescimento de gel. Para uma dada densidade inicial, à medida que a temperatura de equilíbrio do sistema se aproxima de  $T_c$ , o sistema vai progressivamente encontrando maiores dificuldades em gelificar em uma única estrutura. O tamanho do maior componente é então diminuído (conforme mostrado na figura 10). Teoricamente, a função do parâmetro de

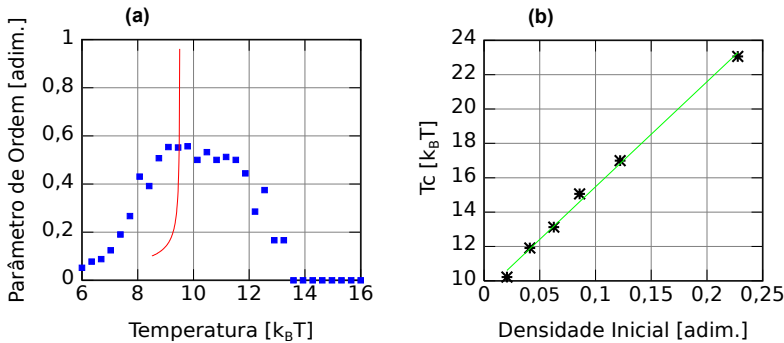
<sup>6</sup>Seja o vetor  $x[n]$  para  $n = 1, 2, \dots$ , a soma acumulada é obtida de forma recursiva, ou seja,

$$S[n] = x[n] + S[n - 1]$$

onde por definição,  $S[1] = x[1]$ .

ordem  $\theta$  não é definida para  $T_c$  (ponto de divergência). Em um sistema finito, porém, essa condição jamais é alcançada, e a função  $\theta$  acaba assumindo algum valor finito no ponto crítico. Por outro lado, para um sistema infinito, é fácil verificar que o parâmetro de ordem adotado, número médio de passos percorridos na rede, pode divergir. Uma condição para isto ocorrer, é quando a distribuição para o número de passos aleatórios na rede seja também do tipo lei de potência<sup>7</sup>.

Figura 12 – a) O parâmetro  $\theta$  diverge como uma lei de potência em torno da temperatura crítica  $T_c$  (efeito do tamanho finito do sistema impede a divergência de  $\theta$ ). A concentração inicial usada é de valor  $\phi_i = 0,02$ , e a probabilidade de dissociação é igual a  $p = 0,95$ . O valor de temperatura crítica encontrada é de 9.64.) b) A relação entre  $T_c$  e a concentração inicial de partículas de sol no sistema é bem ajustada com um modelo linear.

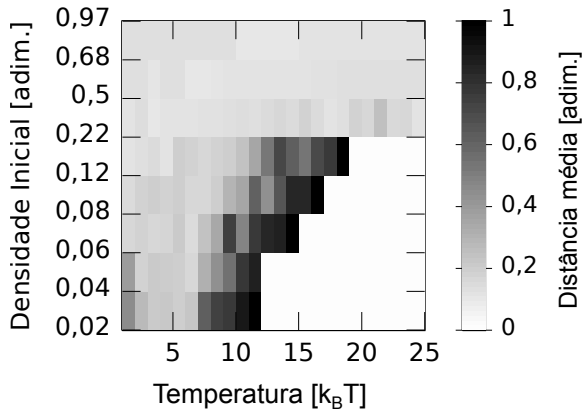


O comportamento dos valores de distância média para as redes do maior componente do sistema (gel) é apresentado na figura 13. Este descritor é normalizado usando o valor de distância em uma rede regular em anel. (Redes regulares apresentam grandes valores para distâncias típicas, ver capítulo 3.5.3.) É possível ver que o mapa obtido é bastante semelhante ao resultado encontrado pela medida do parâmetro de ordem  $\theta$ . Entretanto, pelo fato do modelo não considerar a possibilidade de ocorrer clusterização entre elementos da rede, não é possível aplicar o mesmo critério usado no trabalho de Watts e Strogatz (1998) para definir a topologia da rede. Os baixos valores de distância média são um indicativo de uma semelhança com a característica da rede de possuir pequenas distâncias conectando quaisquer dois vértices, a exemplo do que também ocorre em redes aleatórias. Isto apenas

<sup>7</sup>Matematicamente é possível mostrar que, para uma distribuição do tipo  $p_k = Ck^{-\alpha}$ , o valor médio desta diverge para  $\alpha < 2$ .

sugere que a rede pode possuir características de redes aleatórias. (Da mesma forma, a fronteira com a fase de dispersão apresenta um crescimento rápido da distância média. A rede neste caso teria distâncias típicas próximas às de uma rede regular em anel.) Em termos de redes, as observações do comportamento do descritor apenas sugerem que o sistema tem a sua topologia de base gradualmente transformada através da divergência da distância média.

Figura 13 – Medida do valor médio da distância na rede do maior componente do sistema e para uma probabilidade de dissociação de 0,95.

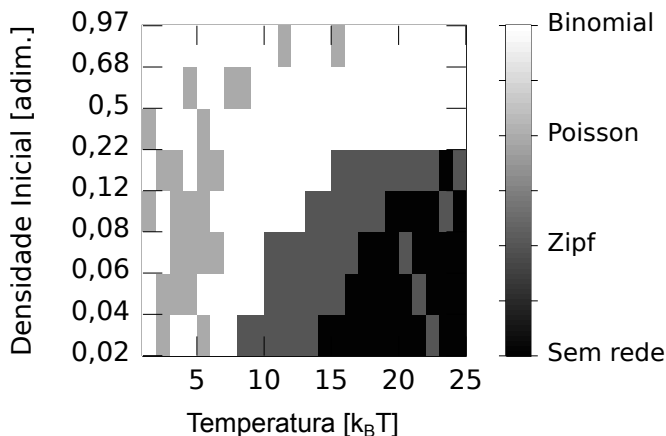


#### 4.4 DISTRIBUIÇÃO DO GRAU DA REDE

Uma forma direta de analisar o tipo de topologia formada para estes géis, é estudando-se a distribuição do número de coordenação (grau) da rede. Três casos são considerados: uma rede aleatória com distribuição de Poisson (rede de Erdős-Renyi), uma rede aleatória com distribuição binomial, e uma rede invariante em escala (*scale-free*) com distribuição de Zipf (ver capítulo 3.5.4). A figura 14 apresenta o resultado do teste de aderência de Kolmogorov-Smirnov para os modelos de rede considerados. Verifica-se que a maioria dos estados geram redes (a partir do maior componente) com topologia estatisticamente semelhante a redes aleatórias descritas tanto por distribuições de Poisson, como binomial. Isto é esperado, uma vez que, intuitivamente, um processo como a gelificação é de natureza aleatória, e a formação do gel ocorre através da agregação de partículas em componentes de diferentes tamanhos. O processo todo ocorre sem favorecimento a algum

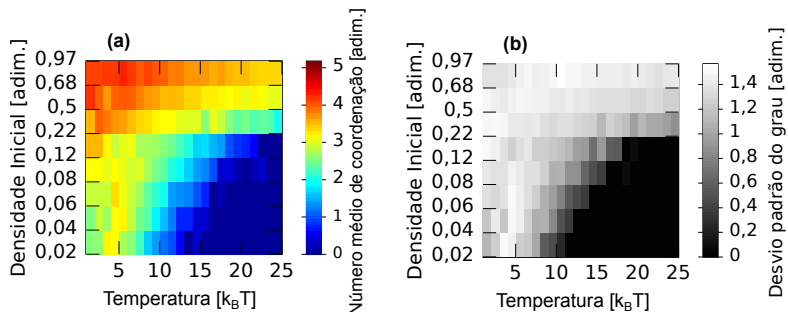
cluster ou partícula em especial. Por outro lado, algumas redes formadas apresentaram também uma característica de topologia descrita por uma lei de potência. A região, formada pela cor escura no diagrama de fase, apresenta estados em dispersão ideal onde não houve formação de rede. Verifica-se a ocorrência de alguns estados com distribuição de grau regida por uma lei de potência presentes dentro da região de dispersão. Isto se deve à formação de pequenos clusters, com apenas um ou dois tipos de grau diferentes. O teste neste caso será mais favorável a redes invariantes em escala.

Figura 14 – Teste de aderência de Kolmogorov-Smirnov aplicado para o maior componente em função da temperatura e concentração inicial de partículas. A probabilidade de dissociação para este caso é de 0,95. Três topologias diferentes foram testadas (Zipf, Poisson e Binomial).



O número de ligações para partículas (no aerogel formado) está sujeito à uma certa variabilidade (partículas vão sendo agregadas e dissociadas de forma aleatória na estrutura). Este fato pode ser visto na figura 15, onde o mapa indica uma tendência do desvio padrão ser maior para estados mais distantes da região de dispersão. À medida que o sistema produz estados mais próximos à uma dispersão ideal, há uma queda do valor de desvio padrão do grau da rede. Para o caso do número médio de coordenação (grau médio da rede), estados com valores próximos ao máximo suportado pela rede, são produzidos apenas para estados com densidade inicial elevada (superior a 0,5). Estas medidas também corroboram com a observação de que sistema produz, em média, géis onde suas redes vão tendo sua topologia gradualmente modificada, à medida que o sistema caminha na direção de menores densidades iniciais e maiores temperaturas.

Figura 15 – a) Número de coordenação médio do maior componente e para uma probabilidade de dissociação de 0,95 (o número máximo de vizinhos por partícula é 6). b) Desvio padrão para o número de coordenação (grau da rede).



A critério de comparação, pode-se analisar igualmente a rede composta não apenas por um, mas por todos os componentes do sistema. Apesar desta rede não representar necessariamente uma candidata à estrutura de um aerogel, do ponto de vista teórico, esta ainda pode ser analisada como uma rede genérica. O modelo estocástico implementado é visto nesse caso como um mecanismo básico para formação de redes (como o caso do mecanismo de *preferential attachment*, responsável por formar redes invariantes em escala). A distribuição de grau da rede que compõe todos os componentes do sistema, inclusive possíveis componentes desconectados, foi analisada usando a mesma estatística de Kolmogorov-Smirnov (capítulo 3.5.4). A figura 16 apresenta a avaliação deste procedimento para diferentes estados do sistema. É possível ver que, de forma semelhante às redes do gel crescido, o sistema forma globalmente algumas redes do tipo invariante em escala próximas à fronteira da região de fase de dispersão ideal. Esta mesma situação é verificada para outras taxas de dissociação do sistema, conforme apresentado pela figura 17. Observa-se uma variação gradual do número de estados representados por redes invariantes em escala dependendo do modo de agregação imposto ao sistema (figura 17-d). Para o caso do sistema estar sobre a influência de um DLCCA (probabilidade igual a zero) o sistema produziu menos redes invariantes em escala. Isto é esperado, uma vez que, nesta situação o sistema tende a favorecer estados de baixa energia (não ocorre dissociação). As restrições da geometria do modelo e da matriz favorecem a formação de redes onde o grau é sempre limitado e ligações são formadas aleatoriamente. Desta forma, é possível formar qualquer rede dentro destas circunstâncias.

Para o caso de um RLCCA, onde a taxa de dissociação é máxima, o número de estados com crescimento de pelo menos alguma rede de gel tende a diminuir, pois, o sistema favorece estados de alta energia. A região de estados em uma dispersão ideal aumenta. Isto quer dizer que o sistema está sempre tentando atingir estados de alta energia. Na maioria das vezes em que isto não é possível, ele permanece preso em estados descritos por uma lei de potência (situados próximos à fronteira de transição de fase). Assim, a incidência de redes invariantes em escala é maximizada para este caso. Por outro lado, valores de taxa de dissociação próximas a 0,2 indicam uma transição suave entre a não formação de redes invariantes em escala, até estas atingirem um número máximo. Portanto, mostra-se que através da seleção da probabilidade de dissociação no sistema, o modelo descrito é capaz de gerar redes que seguem uma lei de potência para valores moderados de temperatura e concentração iniciais.

Figura 16 – Teste de aderência de Kolmogorov-Smirnov aplicado para todo o sistema em função da temperatura e concentração inicial de partículas. A probabilidade de dissociação para este caso é de 0,95. Três topologias diferentes foram utilizadas (Zipf, Poisson e Binomial).

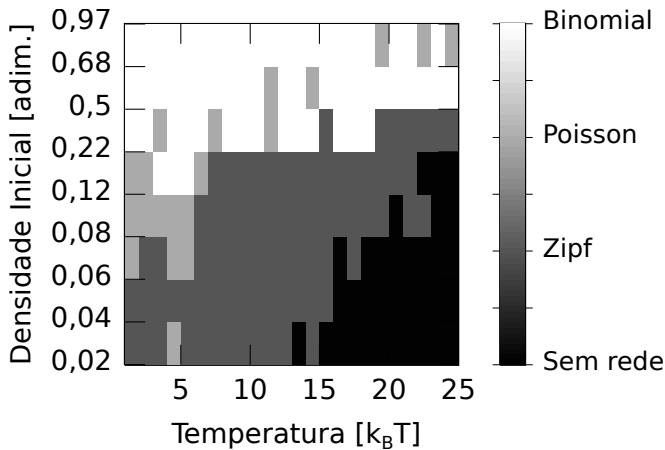
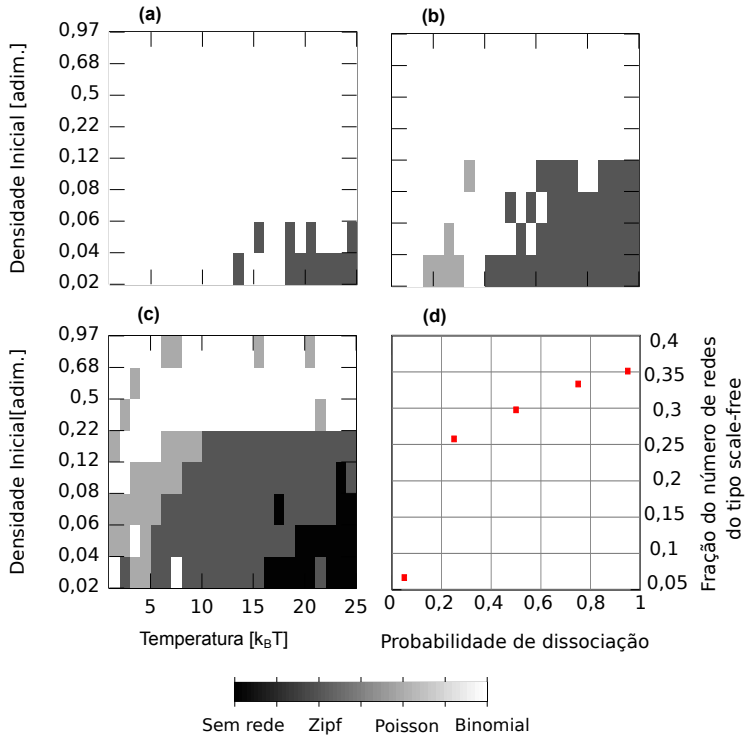


Figura 17 – Teste de aderência de Kolmogorov-Smirnov para o sistema a diferentes taxas de dissociação: a)  $p = 0,05$ , b)  $p = 0,25$ , c)  $p = 0,75$ . O número de estados que apresentam redes que seguem uma lei de potência é mostrado em d).



A observação do mecanismo de formação de redes dado pelo modelo permite concluir que esta é diferente do processo de formação de algumas redes reais com invariância de escala. Os mecanismos de formação para tais redes normalmente incorporam explicitamente algum viés, onde alguns poucos vértices possuem preferência em formar ligações com demais vértices da rede (*preferential attachment*). O algoritmo METROPOLIS-CCA não incorpora nenhum mecanismo deste tipo, sendo que a cinética de crescimento da rede do gel se dá (no caso mais simples de DLCCA) com equiprobabilidade na formação de estruturas. A formação de estados descritos por uma lei de potência ocorrem devido a dissociação (também de forma equiprovável) de partículas. É importante observar que estes resultados foram obtidos mesmo adotando uma série de restrições (tipo de matriz usado para posição de partículas, tamanho único de partículas, e, a ausência de clusterização<sup>8</sup>.)

#### 4.5 MORFOLOGIA DA ESTRUTURA DOS AEROGÉIS

Esta discussão envolve os resultados obtidos para descritores físicos macroscópicos relativos à morfologia da estrutura formada dos aerogéis (maior componente do sistema). Inicialmente, é esperado de um processo de gelificação, uma dissipação de calor (muitas vezes na forma de entalpia de reações de policondensação). Isto se manifesta, macroscopicamente, como uma variação descontínua do volume ou da densidade do sistema. O modelo considera neste caso, que a porosidade é função do volume relativo ocupado pelo sistema ( $p = 1 - v_f$ ). O volume é dado pela equação 3.21 ( $v_f = \frac{4\pi r^3 S_{max}}{3V_{caixa}}$ ) e as partículas são supostas de tamanho uniforme com raio igual a 0,5 u.a. A figura 18-a apresenta a medida de porosidade no diagrama de fase. O conjunto de estados representado pela região onde a porosidade é nula, é referente à fase onde não ocorreu gelificação, com as  $N$  partículas permanecendo dispersas no sistema. O volume de ocupação da estrutura porosa, nesta situação, é nulo, pois o sistema não conseguiu agregar componentes de tamanho maior que um. A porosidade é considerada, neste caso, também nula. Para os demais estados, houve formação de pelo menos uma rede decorrente da agregação entre componentes (porosidade maior que zero). Observa-se que para densidades iniciais abaixo de 0,5, a porosidade sempre apresenta uma rápida variação. Partindo de altas temperaturas, indo em direção a valores inferiores de temperatura, o valor da porosidade passa de zero para um valor positivo próximo a 0,9 (figura 18-b). Este descritor caracteriza, portanto, uma descontinuidade

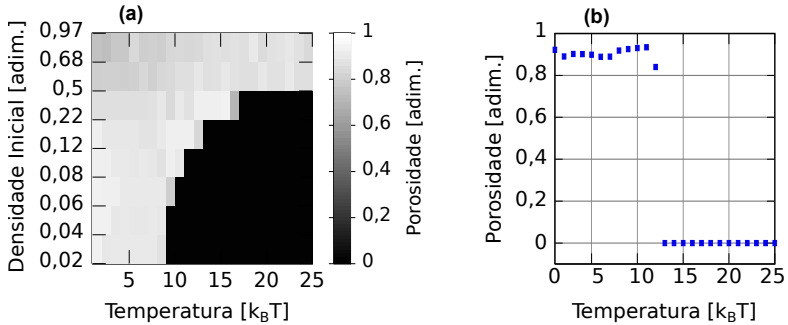
---

<sup>8</sup>O modelo descrito não considera ligações, ou arestas entre pares de vértices conectados a algum vértice comum.



de uma propriedade física do sistema. (De fato a própria porosidade pode ser considerada um parâmetro de ordem, pois assume valor nulo para a fase “desordenada”, e valor positivo para a fase “ordenada”).

Figura 18 – a) Medida de porosidade do sistema para uma probabilidade de dissociação  $p = 0,95$ . b) Variação da porosidade em função da temperatura de equilíbrio para uma densidade inicial  $\phi_i = 0,12$ .



Em seguida analisa-se o efeito de diferentes taxas de dissociação para a porosidade no sistema. A figura 19 apresenta quatro cenários de medida de porosidade para diferentes taxas de dissociação, e a figura 20, contabiliza, a partir destes mapas, a fração de estados onde ocorreu crescimento de gel em função da probabilidade de dissociação. O número de estados, onde o sistema foi capaz de produzir uma rede (porosidade não-nula), vai decrescendo à medida que o sistema passa de um DLCCA para um RLCCA. Esta observação é consistente com a análise anterior do efeito do modo de agregação no sistema tem sobre o estado energético mais provável do sistema. Para um DLCCA, a agregação entre componentes é sempre favorecida, e, apesar do sistema nem sempre sofrer gelificação total, níveis de baixa energia são os únicos disponíveis (dissociação de partículas não é permitida). Assim, o crescimento de géis é sempre espontâneo nesta situação (figura 19-a apresenta uma probabilidade muito próxima de zero). À medida que a probabilidade de dissociação assume um valor finito e é aumentada, estados mais energéticos (estados em dispersão) passam a ser mais prováveis para baixos valores de densidade inicial. O nível de excitação térmica necessária para manter o sistema nestes estados passa, então, a ser reduzido. As temperaturas em que ocorre a transição entre estados em dispersão e estruturas gelificadas são menores (figuras 19-b,c, e d). O número de estados em uma dispersão ideal aumentam, o que implica em uma diminuição do número de estados onde ocorreu alguma gelificação (figura 20). Outro ponto importante a ser observado na figura 19,

é a tendência do sistema em produzir estruturas de moderada porosidade, localizadas para baixas densidades iniciais, e estruturas extremamente porosas nos demais casos. Para o caso  $p = 0,5$ , o valor da porosidade pode chegar próximo a 0,6 (para densidades iniciais  $\phi_i$  acima de 0,22), o que é esperado, uma vez que para altas concentrações partículas estando mais próximas, favorecem o crescimento de gel. Por outro lado, à medida que a densidade inicial é diminuída, a porosidade pode atingir valores muito próximos de 0,9. Isto poderia sugerir que a forma da estrutura porosa é drasticamente alterada. No entanto, deve-se lembrar que o tamanho para a estrutura gelificada não permanece inalterada, e tende a diminuir, à medida que os valores de densidade inicial também decrescem. Este fato é verificado observando-se a área superficial no diagrama de fase na figura 21-b (em que a área superficial é proporcional ao tamanho do maior componente do sistema).

Figura 19 – Porosidade da estrutura para diferentes probabilidades de dissociação: a)  $p = 0,05$ , b)  $p = 0,25$ , c)  $p = 0,5$  e d)  $p = 0,75$ .

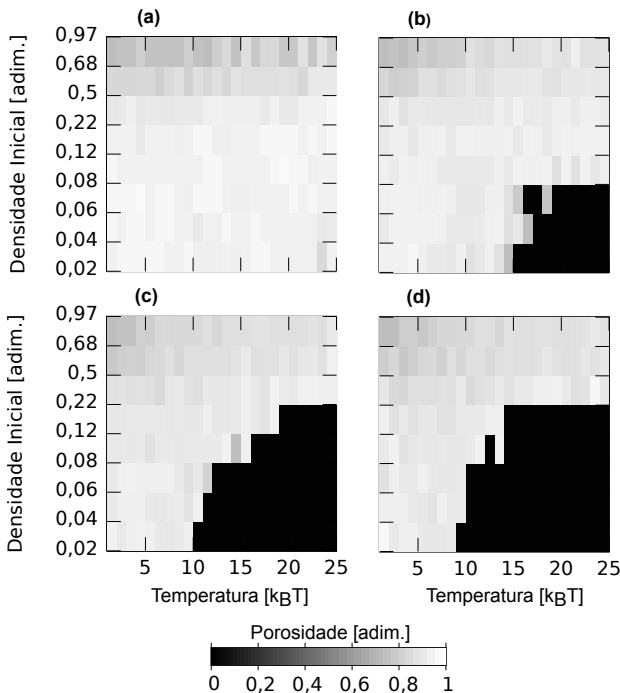


Figura 20 – Fração de estados do sistema onde houve formação de estrutura gelificada (porosa).

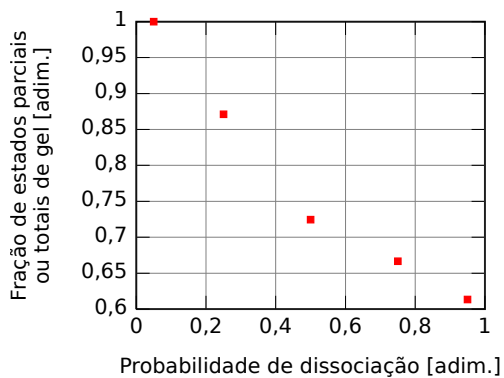
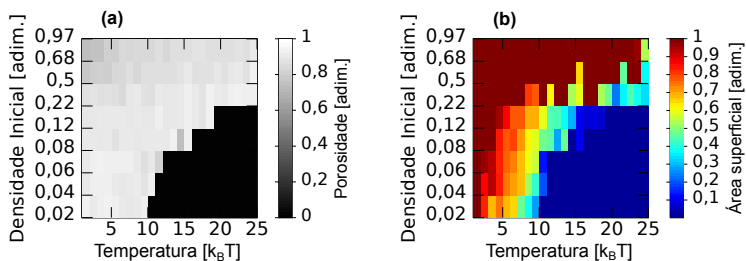


Figura 21 – a) Porosidade para estruturas gelificadas e, b) área superficial normalizada. Ambos diagramas de fase representam uma situação de  $p = 0,5$  de probabilidade de dissociação.



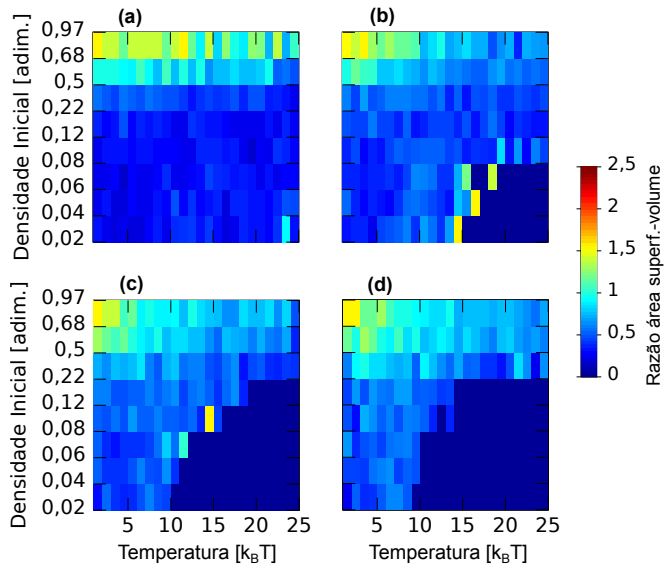
A figura 22 apresenta o diagrama de fase para a razão de área-volume calculada pela equação 3.25 ( $A/V = 4\pi r^2 S_{max}/V_{box}$ ). Este descritor pode ser visto também como uma espécie de densidade relativa final do sistema, pois é proporcional ao tamanho do maior componente do sistema dividido pelo volume total do aerogel (fase sólida e gasosa). As figuras 22-c,d sugerem, por exemplo, estados mais “densos” para concentrações iniciais  $\phi_i$  superiores a 0,22. Estes estados maximizam a área superficial disponível em relação ao volume do material, o que é uma propriedade física esperada em géis e materiais porosos em geral<sup>9</sup>. Podem ser notados para alguns estados do sistema (com probabilidades de dissociação de 0,25 e 0,5), valores intermediário (próximo de 1,5) para  $a/v$  na região de fronteira com a fase de dispersão ideal. A justificativa se deve ao efeito da redução do tamanho do componente, e do volume da caixa que contém o aerogel. Caso a estrutura final seja contida em único plano de referência, por exemplo, o volume da caixa será reduzido, maximizando o valor da razão área-volume.

A alta porosidade, observada para maiores densidades iniciais, é também verificada para a medida do tamanho médio de poro (normalizado). Observando a figura 23, há em geral uma presença de tamanho médio de poros próximo a 0,7 para concentrações  $\phi_i$  abaixo de 0,5. Para valores acima dessa concentração, o sistema tende a formar estruturas mais “compactas”, ou seja, com menor volume livre disponível. O formato da distribuição do tamanho de poros pode ser analisado através da medida do desvio padrão do tamanho de poro (ilustrado na figura 24) para diferentes taxas de dissociação. Imediatamente, é possível ver que para uma situação próxima a um DLCCA (probabilidade  $p = 0,05$ ), onde a distribuição do tamanho de poro é bem estreita para altas densidades (valores de  $\phi_i$  superiores à 0,5). (O tamanho de poro possui pouca variabilidade em torno do valor médio.) À medida que a concentração  $\phi_i$  é aumentada, outras estruturas gelificadas vão sendo formadas, “novos” tamanhos de poro vão aparecendo (maior variabilidade da distribuição de tamanho de poro, mostrado nas figuras 24-b,c, e d).

---

<sup>9</sup>Obviamente, a razão área-volume não é uma medida normalizável e que depende do tamanho do sistema a ser considerado. A critério de comparação, pode-se considerar um caso de um componente de tamanho  $S_{max} = 1000$  e cujo volume da caixa é  $v_{box} = 1200$ . Neste caso a razão seria de  $a/v = 4\pi \cdot 0,5^2 \cdot 1000/1200 \simeq 2,61$ , que é um valor superior ao valor máximo registrado pela figura 22. Assim,  $A/V$  depende de  $N$ , à medida que o tamanho do sistema cresce, espera-se que a razão  $a/v$  cresça também. Portanto, a ideia geral do comportamento desse medida pode ser usada sem perda de generalidade.

Figura 22 – Razão área-volume para diferentes probabilidades de dissociação:  
a)  $p = 0,05$ , b)  $p = 0,25$ , c)  $p = 0,5$ , e d)  $p = 0,75$ .



As figuras 22, 23 e 24 apresentaram a existência de duas grandes morfologias para a estrutura do aerogel (sendo que a densidades inicial de 0,22 aparenta ser uma espécie de limiar para essa mudança). Essa observação (mudança da dispersividade do tamanho de poro) está associada com a topologia da rede do aerogel formado. Em especial, o número médio de coordenação (valor médio de grau da rede), ou seja, a conectividade típica das partículas que compõe o componente, ajuda a explicar as diferentes morfologias obtidas para o aerogel formado. (Um padrão semelhante no diagrama de fase foi observado na figura 15. Neste caso, para uma taxa de dissociação igual a 0,95, é possível ver que o número médio de coordenação é máximo para densidades acima do limiar mencionado.)

Figura 23 – Tamanho médio de poro para diferentes probabilidades de dissociação: a)  $p = 0,05$ , b)  $p = 0,25$ , c)  $p = 0,5$ , e d)  $p = 0,75$ .

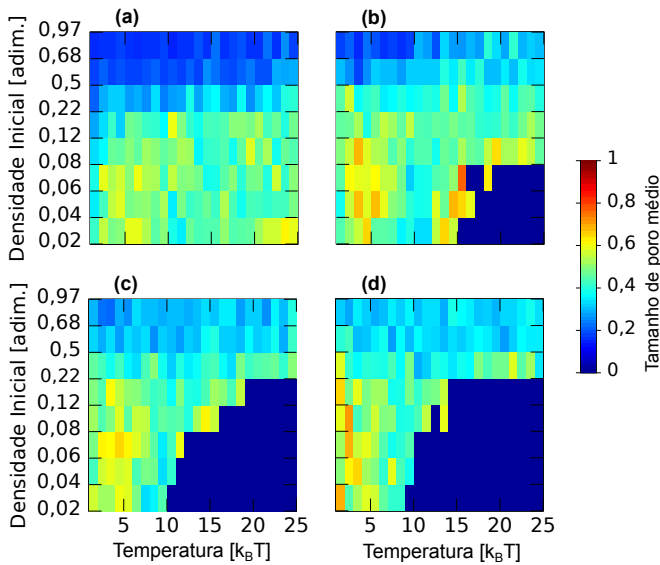
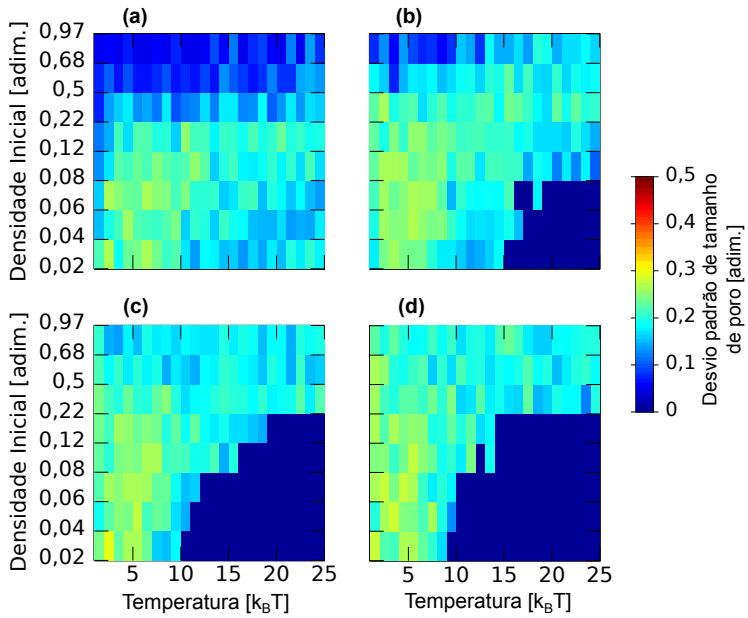


Figura 24 – Desvio padrão da distribuição do tamanho de poro para diferentes probabilidades de dissociação: a)  $p = 0,05$ , b)  $p = 0,25$ , c)  $p = 0,5$ , e d)  $p = 0,75$ .







## 5 CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou um modelo estocástico de crescimento de redes para aerogéis inorgânicos (fase sólida) simulado a partir de diferentes condições de síntese. Tendo concluído este trabalho, serão feitas as considerações finais e o balanço geral do trabalho em relação aos objetivos específicos (ver capítulo 1.2).

**(a) “O modelo proposto apresenta uma transição de fase sol-gel?”**

**(b) “Quais os parâmetros de ordem que podem descrever essa transição?”**

Foi observado a existência de uma transição de fase sol-gel no sistema, a partir do parâmetro de ordem  $v$  (extensão da distribuição de novos componentes formados). Neste caso, estados do sistema onde  $v$  se anula, representam uma fase sol formada por diversos componentes que não foram agregados. Por outro lado, estados onde  $v$  diverge, caracterizam uma gelificação total (formação de um único cluster de partículas). Os parâmetros de ordem  $e$  e  $\theta$  (número de passos aleatórios na rede) e porosidade avaliam uma transição estrutural entre a fase onde ocorre formação (crescimento) de rede, e a fase onde o sistema se encontra em dispersão ideal (não há formação de rede).

**(c) “Quais as diferenças na topologia das redes formadas para diferentes estados de uma mesma fase gel?”** As diferenças de topologia existem e foram verificadas analisando a distribuição de conectividade (grau) da rede. Tanto para redes que representam todo o sistema, como para redes conectadas (gel crescido), são verificados dois tipos de topologias diferentes. A maioria dos estados onde houve crescimento de gel, são bem representados por redes aleatórias de Erdős-Renyi. Na fronteira entre estados gelificados e de dispersão, verifica-se que as redes são estatisticamente melhor adequadas a um modelo do tipo lei de potência. No entanto, devido a restrições do modelo, estes estados não apresentam uma característica de “cauda extensa” presente em redes invariantes em escala.

**(d) “Os estados gelificados possuem estruturas com características de auto-similaridade (fractal)?”** Para verificar de fato, adequações das estruturas à uma geometria fractal, uma forma direta seria calcular a dimensão fractal de Hausdorff das mesmas. No entanto, este cálculo é custoso do ponto de vista computacional para ser realizado em um grande número de estados do sistema. Neste trabalho foi utilizado um descritor referente a uma medida de distância percorrida aleatoriamente na rede. Valores elevados para este descritor indicariam uma auto-similaridade da rede, o que foi verificado em alguns casos. No entanto, nem todo objeto auto-similar é fractal, sendo que um outro descritor deve ser considerado. Entretanto, é intuitivo pensar que a dimensão da estrutura dificilmente será euclidiana, devido ao alto de-

talhamento e rugosidade da estrutura à medida que o número de partículas consideradas cresce para uma morfologia que dispõe de mais espaço de poros.

**(e) “As propriedades da morfologia das estruturas formadas dependem das condições iniciais e de processamento do gel?”** Verificou-se que propriedades macroscópicas, como porosidade, área superficial, distribuição de tamanho de poros, e razão de área-volume, estão coerentes com as medidas de análise da complexidade das redes geradas, e, portanto, estão sujeitas às condições experimentais de processamento do gel. Em particular, uma correlação visível (comparação dos padrões do diagrama de fase para diferentes descritores) existe entre a conectividade média (grau médio) da rede, e descritores morfológicos. A simulação do modelo sugere que, dependendo das condições iniciais do processo, dois tipos de morfologia podem ser obtidas para os aerogéis: uma estrutura mais compacta (número médio de coordenação para partículas é próximo do máximo suportado pela rede), e uma estrutura com características porosas (volume livre passa a possuir valor próximo à caixa de simulação).

Finalmente, além das considerações à respeito dos resultados obtidos, este trabalho serve de ponto de partida para possíveis refinamentos do modelo (uso de um potencial de curto alcance, emprego de uma rede discreta que permita clusterização, etc.), e de ponto de partida para investigações de propriedades avançadas que dependem da localização ou da extensão de estados. De qualquer forma, acredita-se que o objetivo geral do trabalho foi atingido: o de propor um modelo constituído por um número considerável de elementos que seguem regras e interações simples, onde pode ocorrer o surgimento de propriedades e do sistema se auto-organizar em formas não tão triviais.

## REFERÊNCIAS

- AEGERTER, M. A.; LEVENTIS, N.; Koebel, M. M. **Aerogels Handbook**. New York: Springer Science+Business Media, 2011.
- ANDERSON, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 109, p. 1492–1505, Mar 1958.
- AYERS, M. R.; HUNT, A. J. Molecular oxygen sensors based on photoluminescent silica aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 225, p. 343 – 347, 1998.
- BARABÁSI, A.-L.; ALBERT, R. Emergence of scaling in random networks. **Science**, v. 286, n. 5439, p. 509–512, 1999.
- BHATTACHARYA, S.; GUBBINS, K. E. Fast method for computing pore size distributions of model materials. **Langmuir**, v. 22, n. 18, p. 7726–7731, 2006. PMID: 16922556.
- BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing**. [S.l.]: Academic Press, 1990.
- CAMPO, F.; MURILLO, J. R.; BARBERO, E. Aggregation model for the gelation of a sol starting from the processing conditions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 10, p. 2046–2053, 2011.
- CHANDRASEKHAR, S. Stochastic problems in physics and astronomy. **Rev. Mod. Phys.**, American Physical Society, v. 15, p. 1–89, Jan 1943.
- CLAUSET, A.; SHALIZI, C.; NEWMAN, M. Power-law distributions in empirical data. **SIAM Review**, v. 51, n. 4, p. 661–703, 2009.
- DOBSON, I. et al. Complex systems analysis of series of blackouts: Cascading failure, critical points, and self-organization. **Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science**, v. 17, n. 2, p. –, 2007.
- DONGEN, P. G. J. van; ERNST, M. H. Dynamic scaling in the kinetics of clustering. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 54, p. 1396–1399, Apr 1985.
- FALOUTSOS, M.; FALOUTSOS, P.; FALOUTSOS, C. On power-law relationships of the internet topology. **SIGCOMM Comput. Commun. Rev.**, ACM, New York, NY, USA, v. 29, n. 4, p. 251–262, ago. 1999. ISSN 0146-4833.

FLORY, P. J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. i. gelation1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 63, n. 11, p. 3083–3090, 1941.

GAO, S. et al. Immobilization of lipase on methyl-modified silica aerogels by physical adsorption. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 2, p. 996 – 999, 2009.

JEONG, H. et al. Lethality and centrality in protein networks. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 411, n. 6833, p. 41–42, maio 2001.

JULLIEN, R.; KOLB, M. Hierarchical model for chemically limited cluster-cluster aggregation. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, v. 17, n. 12, p. L639, 1984.

KAPPEL, F.; KUNTSEVICH, A. V. An implementation of shor's r-algorithm. **Comput. Optim. Appl.**, Kluwer Academic Publishers, Norwell, MA, USA, v. 15, n. 2, p. 193–205, fev. 2000. ISSN 0926-6003.

KELLER, E. F. Revisiting âscale-freeâ networks. **BioEssays**, v. 27, n. 10, p. 1060–1068, 2005.

KISTLER, S. S. Coherent expanded-aerogels. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 52–64, 1931.

KISTLER, S. S. **Method of making aerogels**. [S.l.]: Google Patents, jul. 22 1941. US Patent 2,249,767.

LANDAU, D.; BINDER, K. **A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.

LU, P. J. et al. Gelation of particles with short-range attraction. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 453, 2008.

MA, H.-S. et al. Computer simulation of mechanical structure-property relationship of aerogels. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 285, n. 1, p. 216–221, 2001.

MARTINEZ, N. D. Constant connectance in community food webs. **American Naturalist**, v. 139, p. 1208–1218, 1992.

METROPOLIS, N. The Beginning of the Monte Carlo Method. **Los Alamos Science - Special Edition**, Los Alamos National LaboratoryA, v. 15, p. 125–130, 1987.

METROPOLIS, N.; ULAM, S. M. The Monte Carlo Method. **Journal of the American Statistical Association**, American Statistical Association, v. 44, n. 247, p. 335–341, set. 1949.

MILGRAM, S. The small world problem. **Psychology Today**, v. 1, n. 1, p. 60–67, 1967.

MOZZI, R. L.; WARREN, B. E. The structure of vitreous silica. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 4, p. 164–172, Oct 1969.

NEWMAN, M. E. J. **Networks: An Introduction**. [S.l.]: Oxford University Press, 2010. 784 p.

NEWMAN, M. E. J.; BARKEMA, G. T. **Monte Carlo methods in statistical physics**. Oxford: Clarendon Press, 1999.

PAJONK, G. Aerogel catalysts. **Applied Catalysis**, v. 72, n. 2, p. 217 – 266, 1991.

PAULING, L. **The nature of the chemical bond**. Addison-wesley. New York: Cornell, Univ. Press, 1939.

PEKALA, R. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. **Journal of Materials Science**, Kluwer Academic Publishers, v. 24, n. 9, p. 3221–3227, 1989.

PEKALA, R. et al. Carbon aerogels: An update on structure, properties, and applications. In: ATTIA, Y. (Ed.). **Sol-Gel Processing and Applications**. [S.l.]: Springer US, 1994. p. 369–377. ISBN 978-1-4613-6098-8.

POOL, I. de S.; KOCHEN, M. Contacts and influence. **Social Networks**, v. 1, p. 5–51, 1978.

PRICE, D. D. S. A general theory of bibliometric and other cumulative advantage processes. **Journal of the American Society for Information Science**, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 27, n. 5, p. 292–306, 1976.

PUERTAS, A. M.; FUCHS, M.; CATES, M. E. Simulation study of nonergodicity transitions: Gelation in colloidal systems with short-range attractions. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 67, p. 031406, Mar 2003.

QUINTANILLA, J. et al. Gaussian random field models of aerogels. **Journal of Applied Physics**, v. 93, n. 8, p. 4584–4589, Apr 2003.

REIM, M. et al. Silica aerogel granulate material for thermal insulation and daylighting. **Solar Energy**, v. 79, n. 2, p. 131 – 139, 2005.

ROCHA, E. da; CUNHA, C. da. The transition from fracton to phonon states in a sierpinski triangle lattice. **Chaos, Solitons and Fractals**, v. 44, n. 4â5, p. 241 – 247, 2011.

SALIGER, R. et al. High surface area carbon aerogels for supercapacitors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 225, p. 81–85, 1998.

SANCHEZ, C. et al. Design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry. **Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 354, n. 1, p. 143–158, 2000.

SCHAEFER, D. W.; KEEFER, K. D. Structure of random porous materials: Silica aerogel. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 56, p. 2199–2202, May 1986.

SCHENKER, I. et al. Generation of porous particle structures using the void expansion method. **Granular Matter**, Springer-Verlag, v. 11, n. 3, p. 201–208, 2009. ISSN 1434-5021.

SCHWEITZER, F. et al. Economic networks: The new challenges. **Science**, v. 325, n. 5939, p. 422–425, 2009.

STANIC, V. et al. Metal sulfide preparation from a sol-gel product and sulfur. **J. Mater. Chem.**, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 105–107, 1997.

STOCKMAYER, W. H. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched polymers ii. general cross linking. **The Journal of Chemical Physics**, v. 12, n. 4, p. 125–131, 1944.

TILLOTSON, T. et al. Synthesis of lanthanide and lanthanide-silicate aerogels. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Kluwer Academic Publishers, v. 1, n. 3, p. 241–249, 1994.

TOLEDO-FERNÁNDEZ, J. et al. **Bioactivity of wollastonite/aerogels composites obtained from a TEOS–MTES matrix**. [S.l.], 2008. v. 19, n. 5, 2207-2213 p.

TRAVERS, J. et al. An experimental study of the small world problem. **Sociometry**, v. 32, p. 425–443, 1969.

TSOU, P. Silica aerogel captures cosmic dust intact. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 186, p. 415–427, 1995.

VACHER, R. et al. Structure and self-similarity of silica aerogels. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 37, p. 6500–6503, Apr 1988.

WANG, C.-T. et al. Humidity sensors based on silica nanoparticle aerogel thin films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 107, n. 1, p. 402 – 410, 2005. Proceedings of the 7th European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors EUROPT(R)ODE VII.

WATTS, D.; STROGATZ, S. Collective dynamics of 'small-world' networks. **Nature**, v. 393, n. 6684, p. 440–442, 1998.

WHITE, J. G. et al. The structure of the nervous system of the nematode *caenorhabditis elegans*. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences**, v. 314, n. 1165, p. 1–340, 1986.

WOIGNIER, T.; PHALIPPOU, J.; ZARZYCKI, J. Monolithic aerogels in the systems  $SiO_2-B_2O_3$ ,  $SiO_2-P_2O_5$ ,  $SiO_2-B_2O_3-P_2O_5$ . **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 63, n. 1–2, p. 117 – 130, 1984. ISSN 0022-3093. Glasses and Glass Ceramics from Gels.

ZACHARY, W. A n information flow model for conflict and fission in small groups. **Journal of Anthropological Research**, v. 33, p. 452–473, 1977.





## **APÊNDICE A – Dinâmica de formação de componentes**



Seja  $\Delta t$  um intervalo de tempo dentro de um processo de agregação para um sistema com  $N$  partículas, e  $\tau$  o tempo médio entre dois eventos sucessivos de agregação. A probabilidade média de ocorrer um evento de agregação no intervalo  $\Delta t$  é dada então por  $\Delta t/\tau$ . Supõe-se que, neste intervalo de tempo,  $r$  novos componentes serão formados com probabilidade  $P_r$ . Além disso, assume-se que  $P_{r+1} < P_r$ , ou seja, há menores chances de formar um número grande de novos componentes no sistema. Uma escolha para a distribuição de probabilidade  $P_r$ , pode ser da forma  $P_r \sim \left(\frac{1}{v}\right)^r$ , que satisfaz a condição necessária anterior. O termo  $v$ , neste caso, caracteriza o formato da cauda da distribuição  $P_r$ , e dependerá do sistema. Para encontrar o número de componentes formados após um intervalo  $\Delta t$ , é necessário, portanto, considerar a parcela de componentes que não foi afetada pela agregação, e a parcela do número de novos componentes que é formada. Isto pode ser expresso matematicamente por

$$n(t + \Delta t) = \left(1 - \frac{\Delta t}{\tau}\right) n(t) + \frac{\Delta t}{\tau} \frac{\sum_{r=1}^{\infty} r \left(\frac{1}{v}\right)^{r-1}}{\sum_{r=1}^{\infty} \left(\frac{1}{v}\right)^{r-1}}, \quad (\text{A.1})$$

onde o segundo termo no denominador (a direita) é devido a condição de normalização da distribuição  $P_r$ <sup>1</sup>. A equação pode ser reescrita na forma,

$$n(t + \Delta t) - n(t) = -\frac{\Delta t}{\tau} \left( n(t) - \frac{\sum_{r=1}^{\infty} r \left(\frac{1}{v}\right)^r}{\sum_{r=1}^{\infty} \left(\frac{1}{v}\right)^r} \right).$$

Dividindo ambos os lados da equação por  $\Delta t$  e tomando no limite para  $\Delta t \rightarrow 0$ , a expressão assumirá a forma de uma equação diferencial de primeira ordem

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} \left( n(t) - \frac{\sum_{r=1}^{\infty} r \left(\frac{1}{v}\right)^r}{\sum_{r=1}^{\infty} \left(\frac{1}{v}\right)^r} \right). \quad (\text{A.2})$$

É necessário, porém simplificar os termos no numerador e denominador da parte da direita da equação, denominados aqui por I e II, respectivamente. O somatório no denominador é simples de obter, ele é equivalente a uma série harmônica:

$$\begin{aligned} \text{II: } \sum_{r=1}^{\infty} \left(\frac{1}{v}\right)^r &= \frac{1}{v} + \left(\frac{1}{v}\right)^2 + \left(\frac{1}{v}\right)^3 + \dots \\ &= (1 + q + q^2 + q^3 + \dots) - 1 \quad , 0 < q = \frac{1}{v} < 1 \end{aligned}$$

---

<sup>1</sup>Seja a distribuição discreta de probabilidade  $P_r = C \left(\frac{1}{v}\right)^r$ , a condição de normalização é dada por  $\sum_{r=1}^{\infty} P_r = 1$ . Portanto,  $C = \frac{1}{\sum_{r=1}^{\infty} \left(\frac{1}{v}\right)^r}$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{1-q} - 1 \\
&= \frac{1-1+q}{1-q} = \frac{q}{1-q}
\end{aligned}$$

Para obter uma expressão para o numerador, algumas manipulações algébricas são necessárias. Inicialmente observa-se que,

$$\sum_{r=1}^{\infty} r \left( \frac{1}{v} \right)^r = 1 \frac{1}{v} + 2 \left( \frac{1}{v} \right)^2 + 3 \left( \frac{1}{v} \right)^3 + \dots$$

E, portanto, o termo  $\frac{1}{v}$  é comum em todo o somatório. Pode-se aproveitar este fato para encontrar uma forma analítica para expressar o somatório:

$$\begin{aligned}
\text{I: } \sum_{r=1}^{\infty} r \left( \frac{1}{v} \right)^r &= \left( \frac{1}{v} \right) \cdot \left[ 1 + 2 \left( \frac{1}{v} \right) + 3 \left( \frac{1}{v} \right)^2 + \dots \right] \\
&= \left( \frac{1}{v} \right) \cdot \sum_{r=1}^{\infty} r \left( \frac{1}{v} \right)^{r-1} \\
&= \left( \frac{1}{v} \right) \cdot \sum_{r=1}^{\infty} \frac{d}{dq} (q^r) \cdot (-v^2)
\end{aligned}$$

O fator  $(-v^2)$  na expressão anterior é necessário para preservar a igualdade da relação<sup>2</sup>. A derivada de cada termo dentro do somatório para este caso, é também a derivada de todo o somatório, e portanto,

$$\begin{aligned}
\sum_{r=1}^{\infty} r \left( \frac{1}{v} \right)^r &= (-v) \cdot \frac{d}{dq} \left( \sum_{r=1}^{\infty} q^r \right) \\
&= (-v) \cdot \frac{d}{dq} \left( \frac{1}{1-q} - 1 \right) \\
&= (-v) \cdot \frac{1}{(1-q)^2} \cdot \left( \frac{dq}{dv} \right) \\
&= \frac{q}{(1-q)^2} .
\end{aligned}$$

---

<sup>2</sup>Isto é mostrado recordando a relação entre a nova variável definida  $q$  e  $v$ :

$$q = 1/v \Rightarrow \frac{d}{dq} (q^r) = r q^{r-1} \cdot \left( \frac{dq}{dv} \right) = r q^{r-1} \cdot \left( \frac{-1}{v^2} \right) .$$

Agora é possível substituir de volta os dois resultados obtidos para obter I/II:

$$\begin{aligned} \text{I/II} &= \frac{q}{(1-q)^2} \cdot \frac{1-q}{q} \\ &= \frac{1}{1-q} = \frac{v}{v-1} \end{aligned}$$

Isto fornece a forma final da equação 3.7 descrita,

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} \left[ n(t) - \frac{v}{v-1} \right], \quad (\text{A.3})$$

cuja solução para um número inicial  $n_0$  é dada por,

$$n(t) = \frac{v}{v-1} + \left( n_0 - \frac{v}{v-1} \right) e^{-t/\tau}. \quad (\text{A.4})$$

A solução permanente para esta equação diferencial corresponde ao número de componentes final do sistema  $n_\infty$ . Conforme foi observado, esta é uma característica do sistema, e pode ser relacionado com o formato da distribuição  $v$  através de

$$v = \frac{n_\infty}{n_\infty - 1}. \quad (\text{A.5})$$



## **APÊNDICE B – Algoritmo BFS**





O algoritmo BFS (*breadth-first search*) é tipicamente utilizado quando se deseja encontrar a distância na rede entre um vértice  $i$  e demais vértices  $1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, N$ . No entanto, este procedimento pode ser também utilizado para localizar rapidamente os vértices da rede que fazem parte do componente conectado para um dado vértice  $s$ . Para isto, após encontrar o valor de todas as distâncias  $d_{si}$ , para  $i = 1, 2, \dots, N$  (retornadas pelo algoritmo BFS), basta descobrir os vértices pertencentes ao componente que satisfazem a condição  $d_{si} \neq 0$ .

Uma forma eficiente de implementar este algoritmo é utilizando uma estrutura do tipo *queue*, ou, *first-in/first-out buffer* (FIFO). Esta estrutura é um array com dois ponteiros disponíveis, um ponteiro de escrita (aponta para o próximo elemento vazio do array), e um ponteiro de leitura (aponta para o próximo elemento a ser lido). A queue é então usada para armazenar os vértices da rede. Um outro array é também necessário para armazenar os valores das distâncias dos vértices  $s$  para os outros vértices da rede. O algoritmo é descrito no quadro 6 conforme em Newman (2010),

Quadro 6: Algoritmo BFS.

**Algoritmo BFS**

1. Colocar o índice do vértice  $s$  no primeiro elemento da queue  $Q$ . Apontar o ponteiro de leitura para o primeiro elemento. Apontar o ponteiro de escrita para o segundo elemento. No array de distâncias  $\text{dist}$  colocar a distância para o vértice  $s$  igual a zero, as demais distâncias para outros vértices igualar a -1.
2. Ponteiro de escrita e leitura estão apontando para mesmo elemento?  
 SIM. Finalizar processo.  
 NÃO. Ler índice do elemento apontado pelo ponteiro leitura e aumentar este ponteiro em uma unidade.
3. Encontrar a distância  $d$  para este vértice buscando no elemento do array  $\text{dist}$ .
4. Ir em cada vizinho do vértice, e encontrar a sua distância dada pelo array  $\text{dist}$ .  
 Distância conhecida?  
 NÃO. Fazer  $d \leftarrow d+1$  e armazenar o índice de  $Q$  no elemento apontando pelo ponteiro escrita, e incrementar o ponteiro escrita em um.
5. Voltar para passo 2.



## **APÊNDICE C – Estimadores paramétricos**



Diversas técnicas existem na literatura para métodos de estimação de parâmetros. Aqui será focado em um dos mais populares e mais utilizados, o método da máxima verossimilhança, desenvolvida em 1920 pelo famoso estatístico britânico Sir R. A. Fisher. Este método, trabalha com a maximização da função de verossimilhança.

Sejam  $x_1, x_2, \dots, x_n$  valores observados em uma amostra de tamanho  $n$ . A função de verossimilhança  $L(\theta)$  é dada então por,

$$L(\theta) = f(x_1, \theta) \cdot f(x_2, \theta) \cdot \dots \cdot f(x_n, \theta) \quad (\text{C.1})$$

onde  $\theta$  é um parâmetro desconhecido do modelo. As amostras definidas possuem um erro aleatório associado e podem ser interpretadas como amostras de uma variável aleatória  $X$ . Nesse caso, para cada variável aleatória  $x_i$ , existe uma densidade de probabilidade  $f(x_i)$  associada. Portanto, a função de verossimilhança pode ser vista como a probabilidade conjunta  $P(X_1 = x_1, X_2 = x_2, \dots, X_n = x_n)$ , ou seja, a probabilidade de ser obtida exatamente os valores amostrados (supõe-se o caso de variáveis aleatórias discretas representando eventos independentes).

Para uma função de probabilidade com distribuição de Poisson a expressão é dada por (conforme em 3.14):

$$f_{k,\lambda} = \frac{\lambda^k e^{-\lambda}}{k!}.$$

A função de verossimilhança é obtida por aplicação direta de C.1,

$$L(\lambda) = \prod_{i=1}^n f(x_i, \lambda) = e^{-n\lambda} \cdot \prod_{i=1}^n \frac{\lambda^{x_i}}{x_i!}.$$

Em seguida é necessário maximizar esta função. É mais simples, porém, trabalhar com o logaritmo desta função,

$$\log(L(\lambda)) = -n\lambda + \sum_{i=1}^n x_i \log \lambda - \log(x_i!)$$

e maximizar a nova função em seguida (o que é justificado pelo fato do logaritmo ser uma função estritamente crescente e não modificar o ponto de máximo de  $L$ ),

$$\frac{d[\log(L(\lambda))]}{d\lambda} = -n + \frac{1}{\lambda} \sum_{i=1}^n x_i$$

Portanto, para obter-se a condição para o valor de máximo de  $L$ :

$$\frac{d[\log(L(\lambda))]}{d\lambda} = 0 \quad \Rightarrow \quad -n + \frac{1}{\lambda} \sum_{i=0}^n x_i = 0.$$

Assim é obtida a seguinte relação para o estimador  $\hat{\lambda}$ ,

$$\hat{\lambda} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \langle x \rangle, \quad (\text{C.2})$$

ou seja, corresponde a calcular a média de  $n$  amostras (também denotada por  $\langle x \rangle$ ).

Para o caso de uma distribuição binomial este mesmo procedimento pode ser aplicado. Entretanto, decorre naturalmente da propriedade

$$n'p = \langle x \rangle,$$

que o estimador paramétrico será dado por:

$$\hat{p} = \langle x \rangle / n'. \quad (\text{C.3})$$

É importante não confundir  $n'$  com o número de amostras  $n$  utilizadas. Para o caso da distribuição Binomial,  $n'$  representa o número máximo que a variável aleatória  $X$  pode assumir.

Para encontrar o estimador do parâmetro  $\alpha$  da distribuição de Zipf, procede-se como foi descrito. Seja a função de probabilidade discreta do tipo lei de potência conhecida como distribuição de Zipf,

$$f_{k,\alpha} = \frac{k^{-\alpha}}{H_{6,\alpha}},$$

onde,  $H_{6,\alpha}$  é o sexto número harmônico generalizado. A função de verossimilhança é dada aplicando C.1, ou seja,

$$L(\alpha) = \prod_{i=1}^n \frac{x_i^{-\alpha}}{H_{6,\alpha}} = \left( \prod_{i=1}^n x_i^{-\alpha} \right) \cdot H_{6,\alpha}^{-n}$$

Aplicando o logaritmo na função obtêm-se,

$$\log(L(\alpha)) = -\alpha \sum_{i=1}^n \log x_i - n \log(H_{6,\alpha})$$

$$= -\alpha \sum_{i=1}^n \log x_i - n \log \left( 1 + \frac{1}{2^\alpha} + \frac{1}{3^\alpha} + \dots + \frac{1}{6^\alpha} \right)$$

Cuja derivada, para obter a condição de máximo da função, é dada por,

$$\begin{aligned} \frac{d[\log(L(\alpha))]}{d\alpha} &= \\ &= -\sum_{i=1}^n \log x_i - \frac{n}{1 + \frac{1}{2^\alpha} + \frac{1}{3^\alpha} + \dots + \frac{1}{6^\alpha}} \cdot \left( -\frac{\log 2}{2^\alpha} - \frac{\log 3}{3^\alpha} - \dots - \frac{\log 6}{6^\alpha} \right) \\ &= -\sum_{i=1}^n \log x_i + \frac{n \left( \frac{\log 2}{2^\alpha} + \frac{\log 3}{3^\alpha} + \dots + \frac{\log 6}{6^\alpha} \right)}{1 + \frac{1}{2^\alpha} + \frac{1}{3^\alpha} + \dots + \frac{1}{6^\alpha}} \end{aligned}$$

Assim a condição para máximo leva, após algumas manipulações algébricas, a expressão analítica C.4 cuja equação para obter suas raízes é não-linear. Esta, portanto, deve ser resolvida usando algum método numérico.

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\alpha} [\log(L(\alpha))] = 0 &\Rightarrow -\sum_{i=1}^n \log x_i + \frac{n \left( \frac{\log 2}{2^\alpha} + \frac{\log 3}{3^\alpha} + \dots + \frac{\log 6}{6^\alpha} \right)}{\sum_{i=1}^6 i^{-\alpha}} = 0 \\ \left( -\sum_{i=1}^n x_i \right) \cdot \sum_{i=1}^6 i^{-\alpha} + n \sum_{i=1}^6 \frac{\log i}{i^\alpha} &= 0 \\ \sum_{i=1}^6 (\langle \log x \rangle - \log i) i^{-\hat{\alpha}} &= 0 \end{aligned} \tag{C.4}$$

onde  $\langle \log x \rangle$  é dada por  $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \log x_i$ .





## **APÊNDICE D – Formulação matemática do algoritmo PSD**



O problema de encontrar o valor de raio que também satisfaz a condição de ser o tamanho do poro para um dado ponto aleatório  $P$  no espaço, pode ser formulado como um problema de otimização não-linear com restrições (BHATTACHARYA; GUBBINS, 2006). A figura 25 mostra, a critério de ilustração, uma representação bidimensional do problema geométrico. Nesta situação, assume-se que dentro da caixa existem  $n$  partículas (esferas) idênticas de raio  $r$ . O ponto  $P$  de coordenadas  $(x_p, y_p, z_p)$ , corresponde ao ponto no qual o tamanho do poro está associado. O ponto  $C$  de coordenadas  $(x_c, y_c, z_c)$ , corresponde à posição do centro da esfera que representa o tamanho de poro. Por definição, a esfera com centro em  $C$  deve conter o ponto  $P$ , porém não pode se sobrepor a qualquer outra partícula da caixa. Nesta situação, o raio desta esfera é o tamanho de poro para o ponto  $P$ . Assim, as coordenadas do ponto  $C$  são parte da incógnita do problema. Seja  $R$ , o valor do raio da esfera a ser encontrado (tamanho de poro),  $l_i$  a distância entre o ponto  $C$  e o centro da  $i$ -ésima partícula, e  $d_p$  a distância entre os pontos  $C$  e  $P$ . É possível observar geometricamente que, o raio da esfera (do tamanho de poro associado à  $P$ ) deverá satisfazer a seguinte condição:

$$R = \inf \{l_i\} - r, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

ou seja, o raio da esfera corresponde ao valor da distância entre o seu centro e o centro da partícula mais próxima da esfera (descontada o valor de raio da partícula). Esta é uma candidata à função-objetivo do problema de otimização. Adicionalmente, deve-se exigir que:

$$d_p - R \leq 0,$$

ou seja, o ponto  $P$  deve estar contido dentro da esfera de raio  $R$ . Como se deseja encontrar o valor máximo de raio, cuja esfera contém o ponto  $P$  o problema pode ser posto como:

$$\begin{cases} \text{MAX } R = \inf \{l_i\} - r, & i = 1, 2, \dots, n \\ \text{sujeito à, } & d_p - R \leq 0 \end{cases} \quad (\text{D.1})$$

onde as distâncias  $l_i$  e  $d_p$  são definidas, respectivamente, por:

$$l_i = \sqrt{(x_c - x_i)^2 + (y_c - y_i)^2 + (z_c - z_i)^2} \quad (\text{D.2})$$

$$d_p = \sqrt{(x_c - x_p)^2 + (y_c - y_p)^2 + (z_c - z_p)^2}. \quad (\text{D.3})$$

Figura 25 – Representação geométrica do conceito de tamanho de poro. As partículas do sistema possuem raio  $r$ . Para um dado ponto  $P$ , o círculo com centro  $C$  é o maior círculo que contém o ponto  $P$  e não se sobrepõe com alguma partícula. O raio  $R$  deste círculo é o tamanho de poro para o ponto  $P$ .

